

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-173112
 (43) Date of publication of application : 11.07.1995

(51) Int.Cl. C07C211/54
 C07C211/56
 C07C217/80
 G03G 5/06
 G03G 5/06
 // C07C223/06

(21) Application number : 06-290333 (71) Applicant : TAKASAGO INTERNATL CORP
 (22) Date of filing : 01.11.1994 (72) Inventor : HAGIWARA TOSHIMITSU
 SUGIYAMA HIROSHI
 MATSUSHIMA YOSHIMASA
 KOBAYASHI TORU

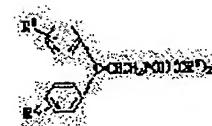
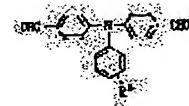
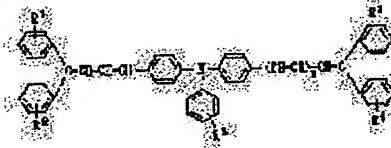
(30) Priority
 Priority number : 05295965 Priority date : 02.11.1993 Priority country : JP

(54) TRIPHENYLAMINE DERIVATIVE, CHARGE TRANSPORT MATERIAL AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound, good in solubility in a binder polymer without causing the deposition of a crystal or formation of a pinhole and useful as a charge transport material capable of manifesting high carrier mobility and providing a photoreceptor having a high sensitivity and a low residual potential.

CONSTITUTION: This compound is expressed by formula I (R1 to R5 each is H, a lower alkyl, an alkoxy, a halogen or an aryl which may have a substituent group or R1 and R2 and R3 and R4 each may mutually be bound to form rings; n is 0 or 1), e.g. 4,4'-bis(4",4"-diphenyl-1",3"-butadienyl)triphenylamine. The compound expressed by formula I in which n is 1 is obtained by reacting a 4,4'-diformyltriphenylamine derivative expressed by formula II with a dialkyl 3,3-diaryllallylphosphite expressed by formula III (R6 is a lower alkyl) in a molar amount of 2 times based on the compound expressed by formula II in the presence of a base at a temperature of ambient temperature to about 80°C.



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173112

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl.
C 07 C 211/54
211/56
217/80
G 03 G 5/06

識別記号 広内整理番号
312
313

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-290333
(22) 出願日 平成6年(1994)11月1日
(31) 優先権主張番号 特願平5-295965
(32) 優先日 平5(1993)11月2日
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000169466
高砂香料工業株式会社
東京都港区高輪3丁目19番22号
(72) 発明者 萩原 利光
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社ファインケミカル研究
所内
(72) 発明者 杉山 弘
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社ファインケミカル研究
所内
(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外1名)

最終頁に続く

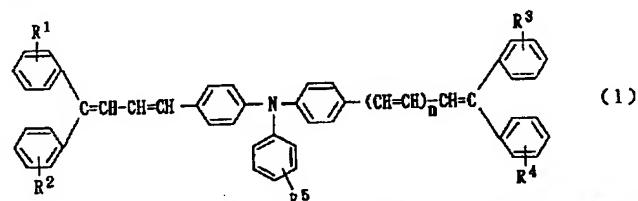
(54) 【発明の名称】 トリフェニルアミン誘導体、それを用いた電荷輸送材料及び電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 トリフェニルアミン誘導体、それを用いた電
荷輸送材料及び電子写真感光体。

【構成】 一般式 (1)

【化1】

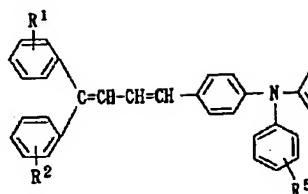


(式中、R¹, R², R³, R⁴, R⁵ はそれぞれ同一であって
も異なっていてもよく、水素原子、低級アルキル基、ア
ルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい
アリール基を示すか、又はR¹, R² 及びR³, R⁴ はそれ

それが互いに結合して環を形成してもよく、nは0
又は1を示す)で表されるトリフェニルアミン誘導体、
該誘導体を含有する電荷輸送材料及び該電荷輸送材料を
電荷輸送層に含有する電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

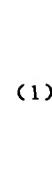
【請求項1】 次の一般式(1)



(式中、R¹, R², R³, R⁴, R⁵はそれぞれ同一であっても異なっていてもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基を示すか、又はR¹, R²及びR³, R⁴はそれが互いに結合して環を形成していてもよく、nは0又は1を示す)で表されるトリフェニルアミン誘導体。

【請求項2】 請求項1記載のトリフェニルアミン誘導体を含有することを特徴とする電荷輸送材料。

【化1】



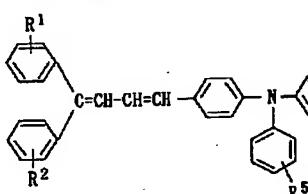
【請求項3】 請求項1記載のトリフェニルアミン誘導体を電荷輸送層に含有することを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、次の一般式(1)

【化2】



(式中、R¹, R², R³, R⁴, R⁵はそれぞれ同一であっても異なっていてもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基を示すか、又はR¹, R²及びR³, R⁴はそれが互いに結合して環を形成していてもよく、nは0又は1を示す)で表される新規化合物トリフェニルアミン誘導体及びこれを含有する電荷輸送材料、さらにこの電荷輸送材料を電荷輸送層に含有する電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、無機系の光導電性材料としては、アモルファスシリコン、アモルファスセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等が用いられているが、製造が困難であるため高価であったり、毒性があり環境保護の観点から問題の有る場合がある。一方、有機系の光導電体としては、特に、光導電体を電荷発生材料と電荷輸送材料とに機能分離した形態が盛んに提案されている（例えば、米国特許第3791826号）。この方式においては、キャリア（キャリアとは電荷を示す、以下同様）の発生効率の大きい物質を電荷発生材料として用い、かつ電荷輸送能力の高い物質を電荷輸送材料として組み合わせることによって高感度の電子写真感光体が得られる可能性がある。

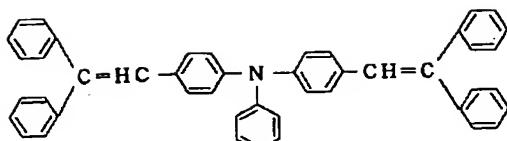
【0003】 このうち電荷輸送材料に要求されることとは、電界印加下で光照射により電荷発生材料において発生したキャリアを効率良く受取り、感光体層内を速く移

動させ、表面電荷を速やかに消滅させることである。キャリアが単位電界当たりに移動する速さをキャリア移動度と呼ぶ。キャリア移動度が高いということはキャリアが電荷輸送層内を速く移動するということである。このキャリア移動度は電荷輸送物質固有のものであり、したがって、高いキャリア移動度を達成するためにはキャリア移動度の高い材料を使用する必要があるが、未だ十分なレベルに達しているとはいえないのが現状である。

【0004】 また、電荷輸送物質を接着剤ポリマーとともに有機溶剤に溶解させ塗布して用いる場合に、塗膜において結晶の析出やピンホールの生成のない均質な有機薄膜を形成する必要がある。これは得られた薄膜に高電界を印加するため微結晶やピンホールが生成したところで絶縁破壊が起きたり、ノイズの原因となるからである。さらに、電荷発生物質及び電荷輸送物質、両者の特性が良くて、電荷発生物質から電荷輸送物質へのキャリアの注入、すなわち、電荷発生層から電荷輸送層への電荷の注入が効率よく行われることが重要である。この電荷の注入は電荷発生物質（又は電荷発生層）と電荷輸送物質（又は電荷輸送層）の界面の特性によるものであつて各種物質間で一様ではない。以上のように電荷輸送材料には種々の条件が要求されるため、いろいろな特性を有する電荷輸送物質の開発が行われている。

【0005】 従来、電荷輸送材料としては例えば、特開昭60-174749号公報には次の式

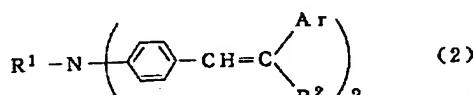
【化3】



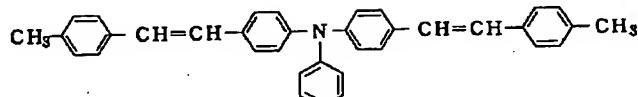
で表されるスチリル化合物が提案されている。

【0006】また、特開昭60-175052号公報には次の一般式(2)

【化4】



(式中、R¹は置換アルキル基を含むアルキル基又は置換アリール基を含むアリール基を表し、R²は水素原

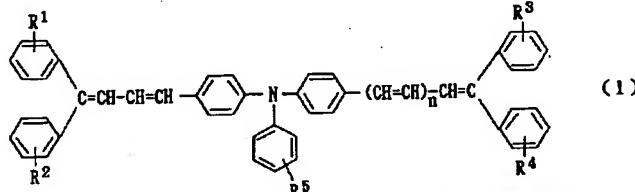


(K)

よって、このような溶解性等においても満足でき、且つ、高いキャリア移動度を発現できる新しい素材の開発が望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、電荷輸送材料において、製膜化したときに安定で、高いキャリア移動度が発現でき、しかも電子写真感光体を形成したときの諸特性においても優れている新しい素材を提供する事にある。



(式中、R¹, R², R³, R⁴, R⁵はそれぞれ同一であっても異なっていてもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基を示すか、又はR¹, R²及びR³, R⁴はそれぞれが互いに結合して環を形成していてもよく、nは0又は1を示す)で表されるトリフェニルアミン誘導体が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成了。

【0011】即ち、本発明者らは、トリフェニルアミン誘導体(1)が、接着剤ポリマーへの溶解性が良く、結晶の析出やピンホールの生成が起こらず、高いキャリア移動度を発現出来、また、これを使用した感光体は高感

子、置換アルキル基を含むアルキル基又は置換アリール基を含むアリール基を表し、A_rは置換アリール基を含むアリール基を表す。)で表されるスチリル化合物が提案されている。

【0007】また、上記化合物(2)と同様な化合物が、特開昭62-120346号公報、特開平1-217357号公報、特開平4-57056号公報、特開平4-292663号公報等に提案されている。電荷輸送材料は、益々その需要が拡大しており、それに伴って種々の条件に対応しうるさらに新しい材料が求められている。

【0008】例えば、特開平4-57056号公報には、次の化合物Kの溶解性が悪いため、感光体作製時に一部結晶が析出したことが記載されている。

【化5】

【0010】

【課題を解決するための手段】このような現状において、本発明者らは様々な化合物について鋭意研究を行った結果、トリフェニルアミンの1つのフェニル基にジフェニルブタジエニル骨格の置換基を有し、もう1つのフェニル基にジフェニルブタジエニル骨格の置換基又はジフェニルビニル骨格の置換基を有する次の一般式(1)

【化6】

度にして残留電位が低いことを見出した。従って、本発明は、前記一般式(1)で表される新規なトリフェニルアミン誘導体、一般式(1)の化合物を含有する電荷輸送材料及び該電荷輸送材料を電荷輸送層に含有する電子写真感光体に関する。

【0012】本発明化合物(1)のR¹, R², R³, R⁴, R⁵はそれぞれ同一であっても異なっていてもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基を示すが、低級アルキル基としては、炭素数1~4個のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基等が挙げられるが、

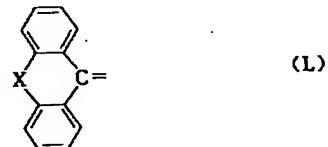
特にメチル基あるいはエチル基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0013】又、置換基を有していてもよいアリール基としては、フェニル基、そして、p-トリル基、2, 4-ジメチルフェニル基等の低級アルキル基置換のフェニル基、p-メトキシフェニル基等の低級アルコキシ基置換のフェニル基、p-クロロフェニル基等のハロゲン原子置換のフェニル基等が挙げられる。

【0014】R¹, R² 及びR³, R⁴ はそれぞれが互いに結合して環を形成していくてもよく、5～7員環を形成する置換基が挙げられる。具体的には単結合、2, 2'-二メチレン基、2, 2'-O-、2, 2'-S-、2, 2'-N (Ph) - (Phはフェニル基を示す) 、2,

2' -エチレン基、2, 2'-ビニレン基、2, 2'-o-フェニレン基等が挙げられる。すなわち、下記の構造式で表されるものが挙げられる。

【化7】



(Xは、単結合、メチレン基、酸素原子、硫黄原子、フェニルイミノ基、エチレン基、ビニレン基又はo-フェニレン基を示す。) さらに、本発明化合物(1)の好ましい具体例として以下の表1及び表2に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】

【表1】

表 1

例示化合物	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	0	H	H	H	H	H
2	1	H	H	H	H	H
3	0	4-Me	4-Me	3-Me	3-Me	H
4	0	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	H
5	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	H
6	1	4-Me	H	4-Me	H	H
7	0	H	H	4-Me	4-Me	H
8	1	3-Me	H	3-Me	H	H
9	0	H	H	3-Me	3-Me	H
10	0	H	H	4-Cl	4-Cl	H
11	1	H	H	H	H	4-Me
12	0	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
13	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
14	1	3-Me	H	3-Me	H	4-Me
15	1	4-Me	H	4-Me	H	4-Me
16	1	H	H	H	H	4-Et
17	1	H	H	H	H	4-MeO
18	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-MeO
19	1	4-Me	H	3-Me	H	4-MeO
20	1	4-Me	H	4-Me	H	4-MeO
21	1	3-Me	H	3-Me	H	4-MeO
22	1	H	H	H	H	4-(p-Tol)
23	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-(p-Tol)
24	1	4-Me	H	4-Me	H	4-(p-Tol)
25	1	3-Me	H	3-Me	H	4-(p-Tol)
26	1	H	H	H	H	4-Br
27	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Br
28	1	4-Me	H	4-Me	H	4-Br
29	1	3-Me	H	3-Me	H	4-Br
30	1	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl	H

【表2】

【0016】

表 2

例示化合物	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
31	0	4-Me	4-Me	H	H	H
32	1	4-Me	4-Me	3-Me	3-Me	H
33	0	3-Me	3-Me	H	H	H
34	0	4-Me	4-Me	H	H	4-Me
35	0	H	H	4-Me	4-Me	4-Me
36	1	4-Me	4-Me	H	H	H
37	1	3-Me	3-Me	H	H	H
38	1	4-Me	4-Me	H	H	4-Me
39	1	4-Me	4-Me	H	H	4-MeO
40	1	4-Me	4-Me	C1	C1	H
41	0	2-CH ₂ CH ₂ -Z'		H	H	H
42	1	2-CH ₂ CH ₂ -Z'		H	H	H
43	0	2-CH ₂ CH ₂ -Z'		4-Me	4-Me	H
44	1	2-CH ₂ CH ₂ -Z'		2-CH ₂ CH ₂ -Z'		H
45	1	2-CH ₂ -Z'		2-CH ₂ -Z'		H
46	1	2-O-Z'		2-O-Z'		H
47	1	2-S-Z'		2-S-Z'		H
48	1	2-N(Ph)-Z'		2-N(Ph)-Z'		H
49	1	2-CH-CH-Z'		2-CH-CH-Z'		H
50	1	2-Z'		2-Z'		H
51	1					H
52	1	2-CH ₂ CH ₂ -Z'		2-CH ₂ CH ₂ -Z'		4-Me
53	1	2-CH ₂ -Z'		2-CH ₂ -Z'		4-Me
54	1	2-O-Z'		2-O-Z'		4-Me
55	1	2-S-Z'		2-S-Z'		4-Me
56	1	2-N(Ph)-Z'		2-N(Ph)-Z'		4-Me
57	1	2-CH-CH-Z'		2-CH-CH-Z'		4-Me
58	1	2-Z'		2-Z'		4-Me

【0017】表中の略記号は、以下の意味を示す。

4-Me : フェニル基の4一位に置換するメチル基

3-Me : フェニル基の3一位に置換するメチル基

4-C1 : フェニル基の4一位に置換する塩素原子

4-Et : フェニル基の4一位に置換するエチル基

4-MeO : フェニル基の4一位に置換するメトキシ基

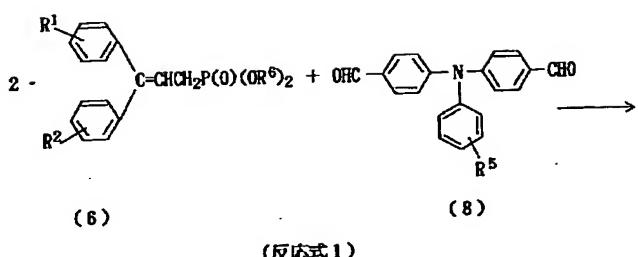
4-(p-Tol) : フェニル基の4一位に置換するp-トルリル基

4-Br : フェニル基の4一位に置換する臭素原子

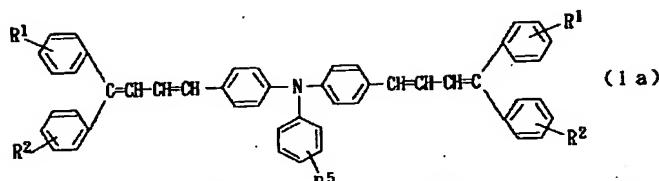
2-N(Ph)-2' : 2つのフェニル基の2位及び2'位に基-N(Ph)-が置換する意、すなわち、化合物(L)においてXが基-N(Ph)である意味を示す。

【0018】本発明のトリフェニルアミン誘導体(1)のn=1の化合物(1a)は、例えば、次の反応式1に従って合成することができる。

【化8】



(反内战1)



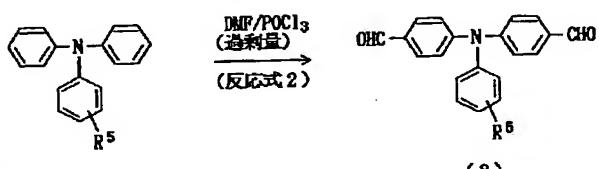
【0019】(式中、R¹、R² 及び R⁵ は前記と同じ意味を示し、R⁶ は低級アルキル基を示す。) なお、R⁶ は、メチル基あるいはエチル基であることが特に好ましい。即ち、4, 4' -ジホルミルトリフェニルアミン誘導体(8)とその2倍モル量の3, 3-ジアリールアリル亜磷酸ジアルキルエステル(6)とを塩基の存在下で室温から80℃程度の温度で反応させて容易に製造される。塩基としては水酸化ナトリウム、ナトリウムアミド及びナトリウムメトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシドなどの金属アルコキシドが使われる。

【0020】溶媒としては、メタノール、エタノール等の低級アルコール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエ

一テル類、トルエン、キシレンなどの炭化水素、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒又はそれらの混合物を用いることができる。

【0021】ここで、4, 4' -ジホルミルトリフェニルアミン誘導体(8)は、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) 又はMFA (N-メチルホルムアニリド) 等及び、塩化ホスホリル、ホスゲン又は塩化チオニル等を過剰量用いて、トリフェニルアミン誘導体(7)にフィルスマイヤー-ハーアク (Vilsmeier-Haack) 反応を加熱下で行うことによって容易に得ることが出来る(反応式2)。

【化9】

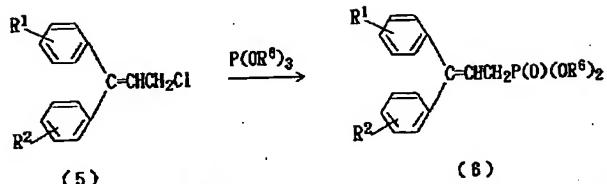
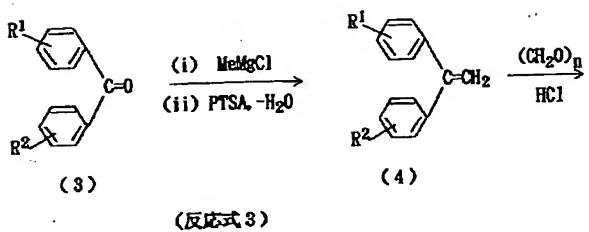


(式中、 R^5 は前記と同じ意味を示す。)

【0022】また、3, 3-ジアリールアリル亜磷酸ジアルキルエステル(6)は反応式3に従って得ることが

(8)

[化10]

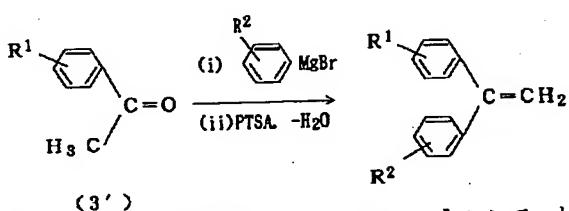


【0023】すなわち、まず、ベンゾフェノン誘導体(3)に(i)メチルマグネシウムクロリド(MeMgCl)を反応させ、(ii)次いで、得られたアルコール体を酸の存在下脱水させて1,1-ジアリールエチレン(4)を得る。酸としては、PTSA(p-トルエンスルホン酸)等の脱水反応で通常用いるものを使用することができる。ここで、1,1-ジアリールエチレン

(4)は次のようにして得ることができる。すなわち、アセトフェノン誘導体(3')を出発化合物として、MeMgClの代わりに置換フェニルマグネシウムプロミドを用いる以外は、上記(i)(ii)と同様な反応を行うことにより得ることができる。

【0024】

【化11】

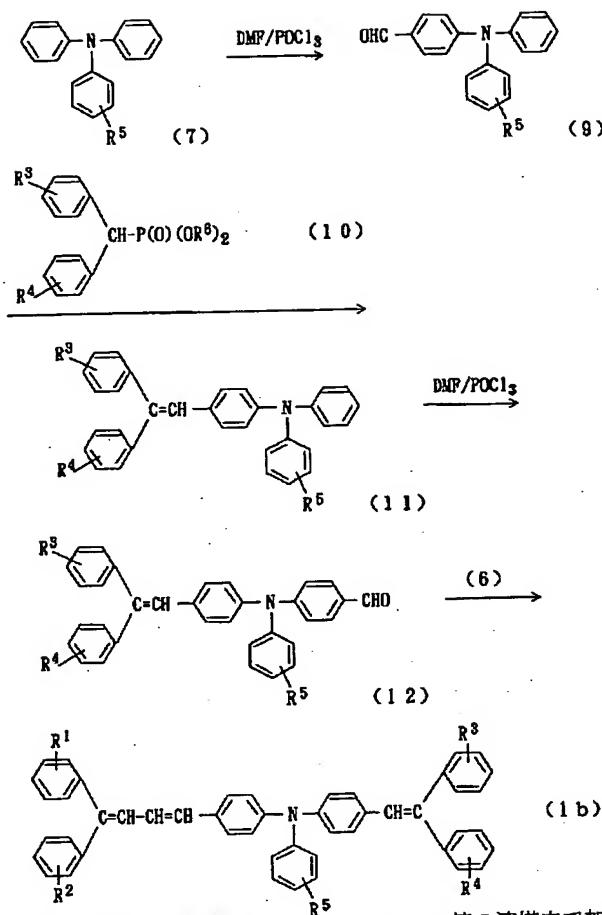


【0025】次いで、特開昭49-75564号公報に記載の方法に従って、1,1-ジアリールエチレン(4)を酢酸中で、パラホルムアルデヒド(CH_2O)_n及び塩化水素と反応させて3,3-ジアリールアリルクロリド(5)を得る。さらに、この3,3-ジアリールアリルクロリド(5)とトリアルキルホスファイトを反応させて3,3-ジアリールアリル亞磷酸ジアルキルエステル(6)を得ることが出来る。

【0026】ここで、トリアルキルホスファイトとしては、例えは、トリエチルホスファイト、トリプロピルホスファイト、トリブチルホスファイトなどを用いることができる。一方、本発明の一般式(1)においてn=0で表されるトリフェニルアミン誘導体(1b)は反応式4に従って合成することができる。

【0027】

【化12】(反応式4)



【0028】すなわち、トリフェニルアミン誘導体
(7) を、前述したフィルスマイヤー-ハーグ (Vilsmeier-Haack) 反応において、当モル量ないしはや過剰のDMF 及び塩化ホスホリル等を用いて反応を行いホルミルトリフェニルアミン誘導体 (9) を容易に得ることが出来る。次いで、このホルミルトリフェニルアミン誘導体 (9) と一般式 (10) で表されるジフェニルメチル亜磷酸ジアルキルエステル誘導体を、塩基の存在下反応させ、ジフェニルビニルトリフェニルアミン誘導体

(11) を得る。

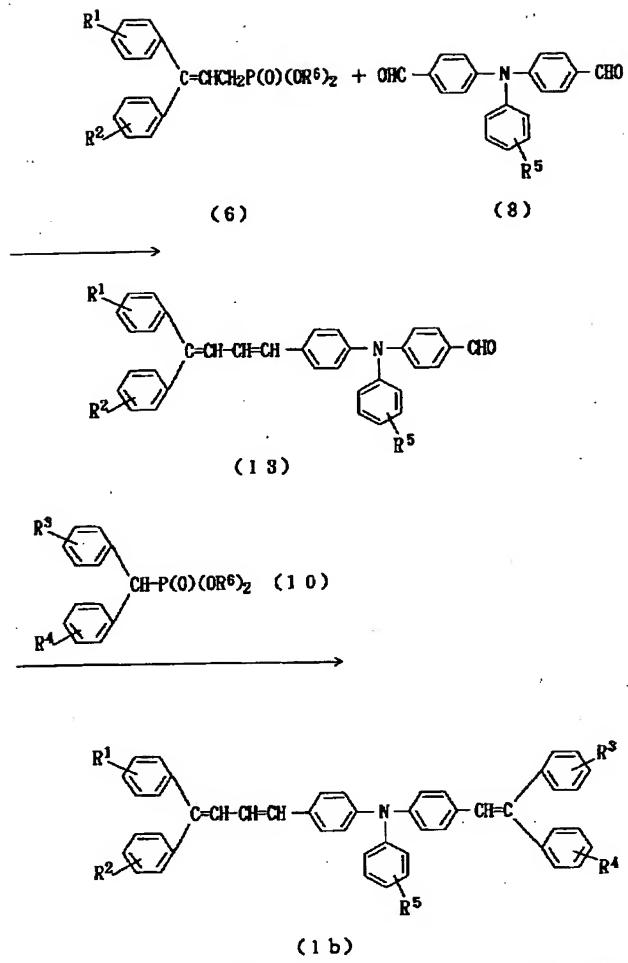
【0029】ジフェニルメチル亜磷酸ジアルキルエスチル誘導体(10)は、対応するハロメチル化合物と亜磷酸トリアルキルエスチルとを直接、あるいはトルエン、

キシレン等の溶媒中で加熱することにより得られる。このジフェニルビニルトリフォニルアミン誘導体(11)に前述したのと同様にフィルスマイヤーハーク(Vilsmeier-Haack)反応を行なって化合物(12)を得る。この化合物(12)に前記の様にして得られる3,3-ジアリールアリル亜磷酸ジアルキルエステル(6)を反応させて目的とする本発明化合物、すなわち一般式

(1)において $n=0$ で表されるトリフェニルアミン誘導体 (1 b) を得ることができる。

【0030】一方、本発明の一般式(1)においてn=0のトリフェニルアミン誘導体(1b)は次の反応式5に従っても合成することができる。

【化13】(反応式5)



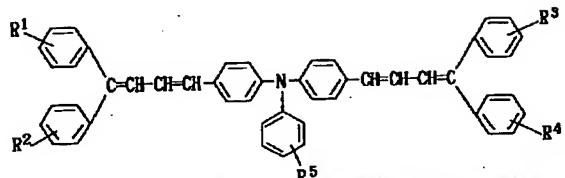
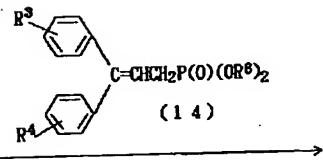
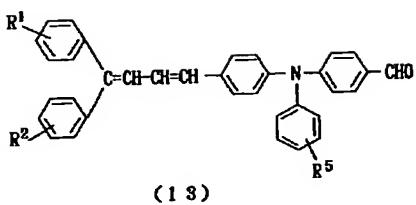
【0031】すなわち、先に述べた方法によって得られる3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジアルキルエステル(6)と等モル比のジホルミルトリフェニルアミン誘導体(8)とを塩基存在下に反応させて、4-(4", 4"-ジフェニル-1", 3"-ブタジエニル)-4'-ホルミルトリフェニルアミン誘導体(13)を得、これとジフェニルメチル亜磷酸ジアルキルエステル(10)を、同様に塩基存在下に反応させて、目的とする本発明化合物、すなわち一般式(1)においてn=0で表されるトリフェニルアミン誘導体(1b)を得ることができる。

【0032】また、化合物(8)と化合物(10)を先

に反応させて、次いで得られた化合物と化合物(6)とを反応させて化合物(1b)を得ることもできる。ここで、ジフェニルメチル亜磷酸ジアルキルエステル(10)は、対応するハロメチル化合物と亜磷酸トリアルキルエステルを直接、あるいはトルエン、キシレン等の溶媒中で加熱することにより得られる。

【0033】また、トリフェニルアミン誘導体(1)において、 $n=1$ で、 R^1, R^2 が R^3, R^4 と相異なる化合物(1c)は次の反応式6に従って合成することができる。

【化 14】(反應式 6)



【0034】すなわち、先に合成した4-(4", 4"-ジフェニル-1", 3"-ブタジエニル)-4'一ホルミルトリフェニルアミン誘導体(13)と、これを合成するために使用した3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジアルキルエステル(6)とは異なる3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジアルキルエステル(14)とを同様に塩基存在下に反応させて、目的とする本発明化合物、すなわち一般式(1)で表されるトリフェニルアミン誘導体においてn=1で、R¹, R²がR³, R⁴と相異なるトリフェニルアミン誘導体(1c)を得ることができる。ここで使用する3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジアルキルエステル(14)は3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジアルキルエステル(6)と全く同様の方法で合成できる。

【0035】上述の本発明化合物(1)を電荷輸送材料として用いれば高いキャリア移動度が得られる。又、本発明化合物(1)は有機エレクトロルミネッセンス(EEL)など幅広い分野で用いることができる。本発明化合物(1)を電子写真感光体に使用すれば高感度を得ることができ。本発明の電子写真感光体は具体的には、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の、電荷輸送材料として本発明化合物(1)を電荷輸送層に用いる。また、本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に電荷発生剤及び電荷輸送剤として本発明化合物(1)を含有する単層を設けたものでもよい。

【0036】本発明化合物(1)を電荷輸送材料として用いた電荷輸送層は、本発明化合物(1)のみをそのまま

ま導電性支持体又は電荷発生層に蒸着させるか、本発明化合物(1)と結合剤を適当な溶剤に溶解させた溶液を導電性支持体又は電荷発生層に塗布し、乾燥させることにより形成される。一方、電荷発生剤及び本発明化合物(1)を含有する単層は、電荷発生剤及び本発明化合物(1)を結合剤とともに適当な溶剤に溶解又は分散させた溶液を導電性支持体に塗布し、乾燥させることにより形成される。

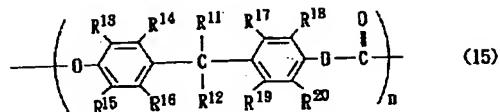
【0037】ここに結合剤としては、例えばポリアクリレート、ポリアミド、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレンあるいはこれらの共重合体を挙げができる。また、このような絶縁性ポリマーの他にポリビニカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニレンなどの有機導電性ポリマーも使用できる。

【0038】これらの結合剤のなかでポリカーボネートを用いるのが特に好適である。好適に使用できるポリカーボネートとしては、下記構造式で示されるビスフェノールA型のポリカーボネート(例えば、三菱ガス化学株式会社製のユーピロンEシリーズ)、及びビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(例えば、三菱ガス化学株式会社製のポリカーボネートZシリーズ)、又は、特開平4-179961号公報に開示されているビスフェノールA、ビスフェノールZ、ビフェノールカーボネートを構造単位として含有する共重合ポリカーボネート(例えば、ビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカ

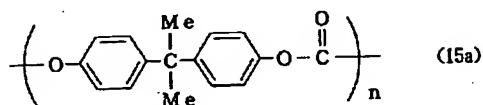
一ポネート樹脂) がある。

【0039】

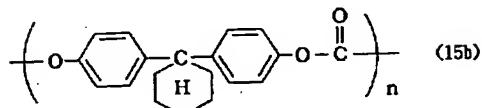
【化15】



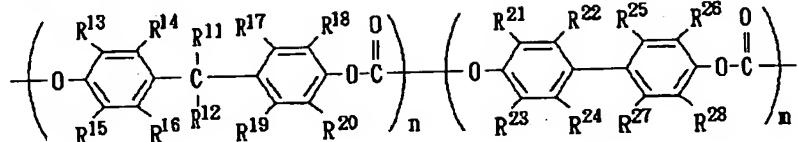
ポリカーボネート



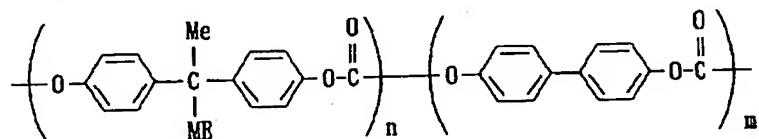
ビスフェノールA型ポリカーボネート



ビスフェノールZ型ポリカーボネート



ビスフェノール共重合ポリカーボネート



ビスフェノールA/ビスフェノール型ポリカーボネート樹脂

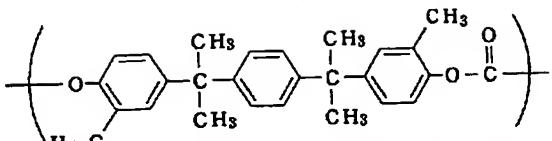
(n / n+m = 0.85)

【0042】また、上述したポリカーボネートの他にも特開平6-214412号公報に開示されている、繰り返し単位が下記構造式で表されるポリカーボネートを使

【0040】(式中、R¹¹及びR¹²はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、R¹¹及びR¹²は環状に結合していてもよい。R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷及びR²⁸はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を表し、n及びmは上記の各繰り返し単位のモル数を示している。)

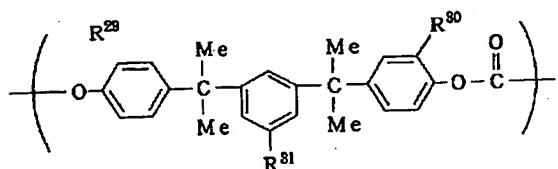
【0041】ビフェノール共重合ポリカーボネートの具体的な例として、例えば、下記構造で表されるビスフェノールA/ビスフェノール型ポリカーボネート樹脂(n / n+m = 0.85)を挙げることができる。

【化16】



【0043】さらに、特開平6-222581号公報に開示されている繰り返し単位が下記構造で表されるポリカーボネートも使用することができる。

【化18】



(式中、R²⁹、R³⁰、R³¹は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアリールアルキル基を示す。) 具体的には次の表で示されるものが挙げられる。

【0044】

【表3】

表 3

	R ₁	R ₂	R ₃
1	H	H	H
2	H	メチル基	H
3	H	エチル基	H
4	H	tert-ブチル基	H
5	H	フェニル基	H
6	H	ベンジル基	H
7	H	ジメチルフェニルメチル基	H
8	メチル基	H	メチル基
9	メチル基	メチル基	メチル基
10	メチル基	エチル基	メチル基
11	メチル基	tert-ブチル基	メチル基
12	メチル基	フェニル基	メチル基
13	メチル基	ベンジル基	メチル基
14	メチル基	ジメチルフェニルメチル基	メチル基
15	メチル基	シクロヘキシル基	メチル基
16	C1	H	C1
17	B r	H	B r
18	イソプロピル基	H	イソプロピル基
19	フェニル基	H	フェニル基

【0045】これらの接着剤と本発明化合物(1)との配合割合は、接着剤100重量部当たり電荷輸送物質を10~1000重量部、好ましくは100~500重量部添加することができる。

【0046】用いる溶剤としては、特に限定されないが有機溶剤が使用でき、メタノール、エタノール、イソブロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハログエン化炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族化合物などを用いることができる。

【0047】本発明の感光体に用いられる導電性支持体としては、銅、アルミニウム、銀、鉄、亜鉛、ニッケル等の金属や合金の箔ないしは板をシート状またはドラム状にしたものが使用され、あるいはこれらの金属をプラスチック類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレン

【0047】本発明の感光体に用いられる導電性支持体としては、銅、アルミニウム、銀、鉄、亜鉛、ニッケル等の金属や合金の箔ないしは板をシート状またはドラム状にしたものが使用され、あるいはこれらの金属をプラスチック類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレン

スチックのフィルムや円筒等に真空蒸着、電解メッキしたもの、あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性化合物の層をガラス、紙あるいはプラスチックフィルムなどの支持体上に塗布もしくは蒸着によって設けられたものが用いられる。

【0048】塗布は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行うことができる。乾燥は、室温における乾燥の後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は30～200℃の温度で5分～2時間の範囲で無風または送風下で行うことが好ましい。

【0049】さらに、本発明における電荷輸送層には必要に応じて他の電荷輸送材料及び種々の添加剤を含有させて用いることができる。種種の添加剤としては、例えば、ビフェニル、m-ターフェニル、ジブチルフタレートなどの可塑剤、シリコーンオイル、グラフト型シリコーンポリマー、各種フルオロカーボン類などの表面潤滑剤、ジシアノビニル化合物、カルバゾール誘導体などの電位安定剤、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのモノフェノール系酸化防止剤、ビスフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、サリチル酸系酸化防止剤などを挙げることができる。

【0050】得られる電荷輸送層の膜厚は5～40μm、好ましくは10～30μmである。上述のようにして得られる電荷輸送層は、電荷発生層と電気的に接続されることにより、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取ると共に、これらの電荷キャリアを感光層の表面まで輸送する機能を有することができる。この際、この電荷輸送層は電荷発生層の上に積層されても良く、またその下に積層されていても良いが、電荷発生層の上に積層されていることが望ましい。この様に作製した感光層上に、必要に応じて保護層を塗布・形成することができる。

【0051】電荷発生層としては、セレン、セレンーテルル、アモルファスシリコンなどの無機の電荷発生材料、ピリリウム塩系染料、チアピリリウム塩系染料、ア

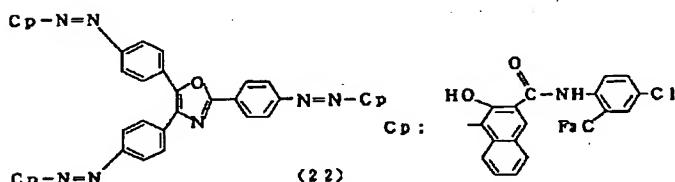
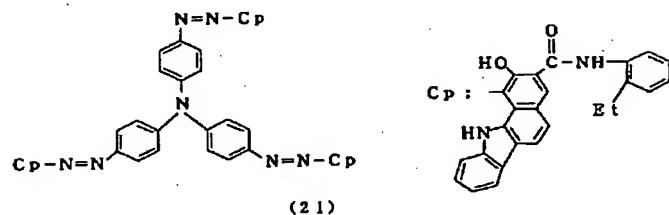
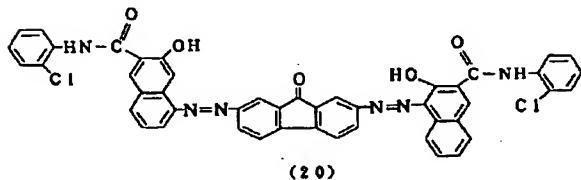
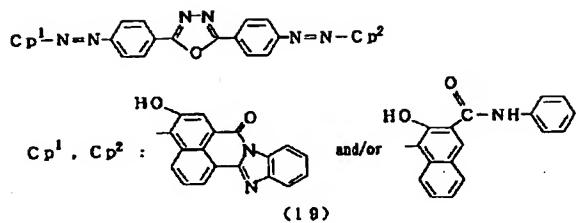
ズレニウム塩系染料、チシアニン系染料、キノシアニン系染料などのカチオン染料、スクアリウム塩系顔料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン系顔料、ジベンズピレンキノン系顔料、ピラントロン系顔料などの多環キノン顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、アゾ顔料、ピロロピロール系顔料などの有機電荷発生物質から選ばれた材料を単独ないしは組み合わせて用い、蒸着層あるいは塗布層として用いることができる。

【0052】電荷発生層としては、セレン、セレンーテルル、アモルファスシリコンなどの無機の電荷発生材料、ピリリウム塩系染料、チアピリリウム塩系染料、アズレニウム塩系染料、チシアニン系染料、キノシアニン系染料などのカチオン染料、スクアリウム塩系顔料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン系顔料、ジベンズピレンキノン系顔料、ピラントロン系顔料などの多環キノン顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、アゾ顔料、ピロロピロール系顔料などの有機電荷発生物質から選ばれた材料を単独ないしは組み合わせて用い、蒸着層あるいは塗布層として用いることができる。上述のような有機電荷発生物質のなかでも特に好ましくは、Chem. Rev. 1993, 93, p. 449-486に記載された有機電荷発生物質が挙げられる。具体的にはフタロシアニン顔料が好ましい。

【0053】ここで特にフタロシアニン系顔料としては、オキソチタニウムフタロシアニン(TiOPc)、銅フタロシアニン(CuPc)、無金属フタロシアニン(H₂Pc)、ヒドロキシガリウムフタロシアニン(HOGaPc)、バナジルフタロシアニン(VOPc)、クロロインジウムフタロシアニン(Inc1Pc)が挙げられる。さらに詳しくは、TiOPcとしては、α型-TiOPc、β型-TiOPc、γ型TiOPc、m型-TiOPc、Y型TiOPc、A型-TiOPc、B型TiOPc、TiOPcアモルファスが挙げられ、H₂Pcとしては、α型-H₂Pc、β型-H₂Pc、τ型-H₂Pc、x型-H₂Pcが挙げられる。

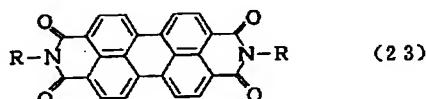
【0054】アゾ顔料もまた好ましい。アゾ顔料としてはモノアゾ化合物、ビスマゾ化合物及びトリアゾ化合物が挙げられるが、具体的には、次の構造式で示されるアゾ化合物が好ましい。

【化19】

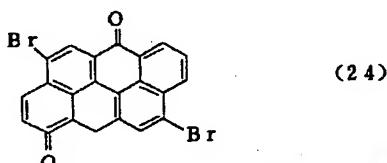


【0055】さらに、次の構造式で示されるペリレン系化合物又は多環キノン系化合物も好ましい。

【化20】



$R = H, \text{低級アルキル、アリール}$



これらのもの以外でも、光を吸収し高い効率で電荷を発生する材料であれば、いずれの材料でも使用することができる。

【0056】以上のようにして本発明化合物のトリフェニルアミン誘導体(1)を電荷輸送層に含有する電子写真感光体を得ることができる。上述の様に、本発明化合物のトリフェニルアミン誘導体(1)、即ち表1に挙げ

られる様な化合物は、製膜化したときに安定で、高いキャリア移動度が発現でき、しかも電子写真感光体を形成したときの諸特性においても優れた素材である。

【0057】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、実施例中において用いる測定機器及び測定条件を以下に示す。

(1) $^1\text{H-NMR}$ 機器：ブルッカー社製、AM-400型装置(400MHz)

溶剤： CDCl_3

内部標準物質：テトラメチルシラン

(2) MASS 機器：日立 M-80B (株式会社日立製作所製)

(3) 示差走査熱量計 (DSC)

機器：SSC-5220装置 (セイコー電子工業株式会社製)

【0058】実施例1

4-(4'', 4''-ジフェニル-1'', 3''-ブタジエニル)-4'-(2'', 2''-ジフェニルビニル)トリフェニルアミン(例示化合物1、 $n=0, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 = H$)の合成

【0059】(1) 4-ホルミルトリフェニルアミン

(9 a, R⁵ = H) の合成

1 リットルの反応フラスコに窒素雰囲気下、モレキュラーシーブ乾燥のDMF (ジメチルホルムアミド) 29.8 g と 1, 2-ジクロロエタン 300 ml を仕込み、攪拌しながら 5~10°C、10 分間で三塩化ホスホリル 37.5 g を滴下し、室温で 1 時間攪拌した。続いでトリフェニルアミン 50 g を 1, 2-ジクロロエタン 200 ml に溶解した混合液を、室温下、10 分間で滴下した。その後、室温で 18 時間、還流下 (86°C) で 2 時間反応させ、TLC で原料の消失を確認してから反応終了とした。

【0060】冷却後、反応溶液を氷水 3 リットル中に注入し、トルエン 1 リットルを加え、60~65°C でソーダ灰を加えて中和し、同温度で 1 時間攪拌して、分液、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮して粗結晶 55.78 g を得た。イソプロピルアルコールから 2 回再結晶し、結晶 49.9 g を得た。

理論収率 89.5%

m. p. 138~138.5°C

【0061】(2) 4-(2', 2'-ジフェニルビニル) トリフェニルアミン (11 a, R³, R⁴, R⁵ = H) の合成

1 リットルの反応フラスコに窒素雰囲気下で、上記の 4-ホルミルトリフェニルアミン (9 a) 30 g、ジフェニルメチル亜磷酸ジエチルエステル (10 a) 55.2 g、モレキュラーシーブ乾燥のDMF 300 ml を仕込み、室温で攪拌し完全に溶解させた。次いでカリウム tert-ブロトキシド 1.6 g を少量づつ加え (25~50°C に発熱)、室温で 9 時間反応させ、TLC で原料の消失を確認してから反応終了とした。

【0062】冷却後、反応溶液を氷水 3 リットル中に注入し、トルエン 500 ml で抽出、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮して粗結晶 59.37 g を得た。アセトニトリルから再結晶し、4-(2', 2'-ジフェニルビニル) トリフェニルアミン (11 a) の黄色結晶 45.95 g を得た。

理論収率 98.8%

m. p. 87~88°C

【0063】(3) 4-ホルミル-4'-(2', 2'-ジフェニルビニル) トリフェニルアミン (12 a, R³, R⁴, R⁵ = H) の合成

1 リットルの反応フラスコに窒素雰囲気下で、モレキュラーシーブ乾燥の 31.86 g と 1, 2-ジクロロエタン 277 ml を仕込み、攪拌しながら 5~10°C、10 分間で三塩化ホスホリル 33.41 g を滴下し、その後同温で 1 時間攪拌した。続いでここへ、前記の 4-(2', 2'-ジフェニルビニル) トリフェニルアミン (11 a) 46.16 g を 1, 2-ジクロロエタン 185 ml に溶解した混合液を、室温下 20 分間に滴下した後、室温で 17 時間、還流下 (86°C) で 8 時間反応

し、TLC で原料の消失を確認してから反応終了とした。

【0064】冷却後、反応溶液を氷水 3 リットル中に注入し、トルエン 1 リットルを加え、60~65°C でソーダ灰を加えて中和し、同温度で 1 時間攪拌して、分液、水洗 (2 リットル、2 回、洗净後の pH 7)、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮して粗生成物 49.9 g を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ベンゼン/酢酸エチル = 9/1 (容量比)) にて精製して 4-ホルミル-4'-(2', 2'-ジフェニルビニル) トリフェニルアミン (12 a) 43.98 g を得た。

理論収率 89.4%

m. p. 49~50°C

マススペクトル (m/e) ; 451 (M⁺) , 78
¹H-NMR スペクトル (400 MHz, δ; ppm in CDCl₃) : 6.87~7.03 (m, 6H), 7.08~7.18 (m, 3H), 7.20~7.38 (m, 13H), 7.66 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 9.81 (s, 1H)

【0065】(4) 4-(4', 4'-ジフェニルビニル)-4'-(2', 2'-ジフェニルビニル) トリフェニルアミン (例示化合物 1) の合成

500 ml の反応フラスコに窒素雰囲気下で、前述の 4-ホルミル-4'-(2', 2'-ジフェニルビニル) トリフェニルアミン (12 a) 3.72 g (8.2 ミリモル) 及び 3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエ斯特 (6 a) 3.35 g (9.7 ミリモル)、モレキュラーシーブ乾燥の DMF 37 ml を仕込み、室温で攪拌し完全に溶解させた。次いでカリウム tert-ブロトキシド 1.09 g (9.7 ミリモル) を少量づつ加え (20~33°C に発熱)、室温で 16 時間反応させ TLC で原料の消失を確認してから反応終了とした。

【0066】冷却後、反応溶液をメタノール 370 ml 中に注入し、析出した結晶を濾取し、5.67 g を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ベンゼン/n-ヘキサン = 9/1 (容量比)) にて精製し 4.80 g を得た。これをアセトニトリル 240 ml と酢酸エチル 135 ml の混合溶媒から再結晶し、4-(4', 4'-ジフェニル-1', 3'-ブタジエニル)-4'-(2', 2'-ジフェニルビニル) トリフェニルアミン (例示化合物 1) 2.73 g (高速液体クロマトグラフィー (HPLC) での純度 99.7%) の黄色結晶を得た。

理論収率 52.8%

m. p. 108~109°C

【0067】このもののスペクトルデータは次のとおりである。

¹H-NMR スペクトル (400 MHz, CDCl₃,

δ ppm) : 6. 66 (1H, d, J=15. 1 Hz), 6. 77 (1H, dd, J=10. 7 Hz, 1. 1 Hz), 6. 80 (1H, d, J=10. 7 Hz), 6. 87 (2H, d, J=8. 7 Hz), 6. 90 (1H, s), 6. 92 (2H, d, J=8. 7 Hz), 7. 00-7. 05 (3H, m), 7. 15 (2H, d, J=8. 7 Hz), 7. 19-7. 42 (2H, m)

MASS (m/e) : 627 (M^+), 451

【0068】実施例2

4, 4'-ビス(4', 4'-ジフェニル-1', 3'-ブタジエニル)トリフェニルアミン
(例示化合物2、n=1, R¹, R², R³, R⁴, R⁵=H)
の合成

【0069】(1) 1, 1-ジフェニルエチレン(4a)
a) の合成
2リットルの反応フラスコに、窒素雰囲気下でマグネシウム31. 6g (1. 3モル)と乾燥テトラヒドロフラン(THF) 500mlを仕込み、さらにヨウ素、臭化エチルを微量加え、反応開始を確認した。ここへ攪拌しながら乾燥THF 600mlを加え、塩化メチルガスを吹き込んだ。この際、30~40℃を保つように吹き込み量と冷却をコントロールした。2時間で発熱が收まりマグネシウムが消失した。塩化メチルガスの吹き込みを止め、同温度で1時間攪拌しグリニア試薬の調製を終了した。

【0070】この反応溶液に、ベンゾフェノン(3a, R¹, R²=H) 182. 22g (1. 1モル)と乾燥THF 364mlの混合液を35~40℃、30分間で滴下し、さらに同温度で2時間、更に同温度で13時間攪拌し、反応を終了した。この溶液を、氷冷下、冷却10%塩化アンモニウム水溶液1400g中へ加え、30分間攪拌し、静置、分液後、食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、粗1, 1-ジフェニルエタノール 200. 23g (ベンゾフェノンより理論收率98. 6%)を得た。

【0071】1リットルの反応フラスコに上記の粗1, 1-ジフェニルエタノール200. 23g、トルエン400ml及びp-トルエンスルホン酸(PTSA) 1gを加え、トルエン還流下(94~116℃)で、2時間で共沸脱水した。その後、冷却、水洗、2%ソーダ灰にて洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、粗1, 1-ジフェニルエチレン(4a, R¹, R²=H) 190. 09gを得た。この粗1, 1-ジフェニルエチレン(4a)をビグロー付きクライゼンで蒸留(b.p. 103℃/1mmHg)し、174. 06gの1, 1-ジフェニルエチレン(4a)を得た。ベンゾフェノンより理論收率96. 5%の收率である。

【0072】(2) 3, 3-ジフェニルアリルクロリド(5a, R¹, R²=H)の合成

300ml反応フラスコに上記1, 1-ジフェニルエチレン(4a) 54. 13g (0. 3モル)、酢酸108. 26g、パラホルムアルデヒド13. 51g (0. 45モル)を仕込み、攪拌しながら30℃、3. 5時間で塩化水素13. 67g (0. 375モル)を吹き込んだ。その際、弱く発熱するので冷却し反応温度を30℃に保った。塩化水素の吹き込みを止めた後、同温で2時間攪拌した後一夜静置した。反応液を水200ml中へ注入し、トルエン200mlで抽出、水洗、2%ソーダ灰で洗浄、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮して粗生成物68. 42gを得た。これをビグロー付きクライゼンで蒸留(b.p. 120~132℃/1mmHg)し、3, 3-ジフェニルアリルクロリド(5a)を57. 51g得た。

(3a) より理論收率79%

¹H-NMRスペクトル(400MHz, CDCl₃, δppm) : 4. 11 (2H, d, J=8. 0Hz), 6. 23 (1H, t, J=8. 0Hz), 7. 21-7. 41 (10H, m)

MASS (m/e) : 228 (M^+), 193, 178, 115

【0073】(3) 3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエステル(6a, R¹, R²=H)の合成
3, 3-ジフェニルアリルクロリド(5a) 40. 75g (0. 155モル)及びトリエチルホスファイト94. 48g (0. 569モル)を24時間還流攪拌した。3, 3-ジフェニルアリルクロリド(5a)の消失をガスクロマトグラフィー(GC)で確認し、反応終了とした。冷却後、ビグロー付きクライゼンで蒸留(170~203℃/1mmHg)し、3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエステル(6a)を55. 39g得た。

理論收率99%

【0074】¹H-NMRスペクトル(400MHz, CDCl₃, δppm) : 1. 31 (6H, t, J=7. 0Hz), 2. 71 (2H, dd, J=7. 9Hz, J=22. 4Hz), 4. 08 (6H, dt, J=7. 1Hz, J=7. 6Hz), 6. 12 (1H, q, J=7. 9Hz, J=7. 6Hz), 7. 22-7. 38 (10H, m)

MASS (m/e) : 330 (M^+), 193, 115

【0075】(4) 4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン(8a, R⁵=H)の合成

1リットルの反応フラスコにジメチルホルムアミド(DMF) 44. 74g (0. 612モル)、ジクロロエタン200mlを仕込み、5~10℃、30分で三塩化ホスホリル93. 82g (0. 612モル)を滴下した。その後、トリフェニルアミン(7a) 50g (0. 204モル)を200mlのジクロロエタンに溶解した溶液を室温下、30分で加えた。次いで、室温で12時間、さらに還流下24時間攪拌した。

【0076】冷却後、DMF 44.74 g (0.612モル)、三塩化ホスホリル 93.82 g (0.612モル)を加え、還流攪拌を24時間行なった。この操作をさらに3回繰り返した後、氷水4リットル中に注入し、トルエン1リットルを加えて、炭酸ソーダで中和した。この溶液を65℃で1時間攪拌し、分液、水洗、乾燥、濃縮して粗生成物 56.6 gを得た。イソプロピルアルコールから2回再結晶して 4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン (8a) 24.3 g (理論収率 39.5%)を得た。

m. p. 148.5~149.5℃

このもののスペクトルデータは次のとおりである。
マススペクトル (m/e) : 302, 301 (M^+) , 300, 272, 243, 167, 141, 45
 1H -NMRスペクトル (400MHz, CDCl₃ ; δ ppm) : 7.15~7.22 (m, 6H), 7.27 (t, J=7.3Hz, 1H), 7.41 (t, J=7.4Hz, 2H), 7.78 (d, J=8.8Hz, 4H), 9.90 (s, 2H)

【0077】(5) 4, 4'-ビス (4', 4'-ジフェニル-1', 3' -ブタジエニル) トリフェニルアミン (例示化合物2) の合成

100mlの反応フラスコに 4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン (8a) 3.0 g (9.93ミリモル) 、3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエステル (6a) 7.52 g (21.83ミリモル) 、DMF 60mlを仕込み、カリウムtert-ブトキシド 2.67 g (23.8ミリモル) を少量づつ加えた。17時間攪拌し、4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン (8a) の消失をTLC (薄層クロマトグラフィー) で確認して反応終了とした。

【0078】この反応溶液をメタノール 6.00ml に注入して析出した結晶をろ取し、メタノールで洗浄し、5.8 gの粗結晶を得た。トルエンから再結晶して 4, 4'-ビス (4', 4'-ジフェニル-1', 3' -ブタジエニル) トリフェニルアミン (例示化合物2) を 3.31 g (理論収率 50.9%) 得た。

m. p. 115~116℃

【0079】このもののスペクトルデータはつぎのとおりである。

1H -NMRスペクトル (400MHz, CDCl₃, δ ppm) : 6.67 (2H, d, J=15.0Hz), 6.78 (2H, dd, J=15.0, 10.7Hz), 6.85 (2H, d, J=10.7Hz), 6.93~7.40 (33H, m)。この他に、マイナーピークとして 6.25 (t, J=11Hz), 6.36 (d, J=11.6Hz) が観測された (シス二重結合)。MASS (m/e) : 653 (M^+) , 477, 373, 281

【0080】実施例3

4, 4'-ビス [4', 4' -ジ (p-トリル)-1', 3' -ブタジエニル] トリフェニルアミン (例示化合物5, n=1, R¹, R², R³, R⁴ = 4-Me, R⁵ = H) の合成

【0081】(1) 1, 1-ジ (p-トリル) エチレン (4b, R¹, R² = 4-Me) の合成
窒素ガス下で、1リットルの反応フラスコに 15.6 g (0.65モル) のマグネシウム、20mlのTHFを入れ、少量のヨウ化エチルとヨウ素で反応を開始し、p-ブロモトルエン 111.15 g (0.65モル) のTHF 500ml 溶液を2時間、室温~40℃で滴下し、グリニア試薬を調製した。これにp-メチルアセトフェノン 83.75 g (0.625モル) のTHF 200mlの溶液を同温度で、3時間で滴下した。滴下後さらに3時間室温で攪拌し、後4時間還流攪拌した。反応溶液を冷却し、5%硫酸水1リットルに注入し、加水分解した。

【0082】この溶液をトルエンで抽出し、ソーダ灰水にて洗浄、水洗、濃縮した。これにトルエン 300ml 1, PTSAO. 5 gを加え、4時間還流攪拌して供沸脱水した。次いで、ソーダ灰水にて洗浄、水洗、濃縮した。粗生成物をビグロー付きクライゼンで蒸留 (b.p. 120~121℃/1mmHg) し、1, 1-ジ (p-トリル) エチレン (4b) 98.5 gを得た。

p-メチルアセトフェノンからの理論収率 75.8%

【0083】(2) 3, 3-ジ (p-トリル) アリルクロリド (5b, R¹, R² = 4-Me) の合成
1, 1-ジフェニルエチレン (4a) の代わりに 1, 1-ジ (p-トリル) エチレン (4b) 70.5 g (0.337モル) を用い、バラホルムアルデヒド 15.1 (0.505モル) を用いた以外は、実施例2の(2)に準じて合成を行い、生成物 58.7 gを得た (b.p. 153~173℃/1mmHg, 理論収率 67.9%)。これをヘキサンから再結晶して 3, 3-ジ (p-トリル) アリルクロリド (5b) 49.0 gを得た。

理論収率 56.7%

m. p. 66℃

【0084】3, 3-ジ (p-トリル) アリルクロリド (5b) のスペクトルデータは次のとおりである。

1H -NMRスペクトル (400MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2.33 (3H, s), 2.39 (3H, s), 4.13 (2H, d, J=8.1Hz), 6.17 (1H, t, J=8.1Hz), 7.01~7.24 (8H, m)

MASS (m/e) : 256 (M^+) , 221, 206, 165, 129

【0085】(3) 3, 3-ジ-p-トリルアリル亜磷酸ジエチルエステル (6b, R¹, R²=4-Me) の合成
3, 3-ジフェニルアリルクロリド (5a) の代わりに、3, 3-ジ (p-トリル) アリルクロリド (5b)

35.0 g (0.1365モル) を使用し、トリエチルホスファイトを68 g (0.409モル) 使用した以外は、実施例2の(3)と同様にして反応を行い、蒸留残渣を49.3 g 得た。これをヘキサンから再結晶して29.9 g の 3, 3-ジ(p-トリル)アリル亜磷酸ジエチルエステル (6 b)を得た。

理論収率 61.16%

m. p. 56.0°C

【0086】このもののスペクトルデータは次のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 1.30 (6H, t, $J=7.1\text{Hz}$), 2.32 (3H, s), 2.39 (3H, s), 2.71 (2H, dd, $J=7.9\text{Hz}$, $J=22.4\text{Hz}$), 4.07 (4H, q, $J=7.1\text{Hz}$, $J=8.1\text{Hz}$), 6.05 (1H, dd, $J=7.9\text{Hz}$, $J=15.2\text{Hz}$), 7.06-7.19 (8H, m)

MASS (m/e) : 358 (M^+), 221, 129
【0087】(4) 4, 4'-ビス [4', 4'-ジ(p-トリル)-1', 3'-ブタジエニル] トリフェニルアミン (例示化合物5) の合成

4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン (8 a) 3.01 g (10ミリモル) を使用し、3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエステル (6 a) の代わりに3, 3-ジ(p-トリル)アリル亜磷酸ジエチルエステル (6 b) 7.52 g (21ミリモル) を使用した以外は、実施例2の(5)と同様にして反応を行い、4, 4'-ビス [4', 4'-ジ(p-トリル)-1', 3'-ブタジエニル] トリフェニルアミン (例示化合物5) を3.51 g 得た。

理論収率 49.4%

m. p. 123-124°C

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 2.34 (6H, s), 2.40 (6H, s), 6.62-6.67 (2H, m), 6.78-6.82 (4H, m), 6.93-7.29 (29H, m)

この他に、マイナーピークとして6.24 (t, $J=1.4\text{Hz}$)、6.35 (d, $J=11.4\text{Hz}$) が観測された (シス二重結合)。

MASS (m/e) : 709 (M^+), 490, 219, 169

【0088】実施例4

4-メチル-4', 4'-ビス [4', 4'-ジ(p-トリル)-1', 3'-ブタジエニル] トリフェニルアミン (例示化合物13, n=1, R¹, R², R³, R⁴, R⁵=4-Me) の合成

【0089】(1) 4, 4'-ジホルミル-4', -メチルトリフェニルアミン (8 b) の合成

トリフェニルアミン (7 a) の代わりに4-メチルトリ

フェニルアミン (7 b) 28.73 g (0.111モル) を使用した以外は、実施例2の(4)と同様にして合成を行い、4, 4'-ジホルミル-4', -メチルトリフェニルアミン (8 b) を3.84 g 得た。

理論収率 11.8%

m. p. 153.5-154°C

【0090】(2) 4-メチル-4', 4'-ビス [4', 4'-ジ(p-トリル)-1', 3'-ブタジエニル] トリフェニルアミン (例示化合物13) の合成

4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン (8 a) の代わりに4, 4'-ジホルミル-4', -メチルトリフェニルアミン (8 b) 1.0 g (3.2ミリモル) を使用し、3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエステル (6 a) の代わりに3, 3-ジ(p-トリル)アリル亜磷酸ジエチルエステル (6 b) 3.43 g (9.5ミリモル) を使用した以外は、実施例2の(5)と同様にして4-メチル-4', 4'-ビス [4', 4'-ジ(p-トリル)-1', 3'-ブタジエニル] トリフェニルアミン (例示化合物13) を1.55 g 得た。

理論収率 67.2%

m. p. 134-135°C

【0091】このもののスペクトルデータは次の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 2.29 (3H, s), 2.33 (6H, s), 2.39 (6H, s), 6.64 (2H, dd, $J=14.5\text{Hz}$, $J=6.7\text{Hz}$), 6.75-6.82 (4H, m), 6.91-7.20 (28H, m)
この他に、マイナーピークとして6.23 (t, $J=1.4\text{Hz}$)、6.32 (d, $J=11.4\text{Hz}$) が観測された (シス二重結合)。

MASS (m/e) : 723 (M^+), 504

【0092】実施例5

4-メトキシ-4', 4'-ビス [4', 4'-ジ(p-トリル)-1', 3'-ブタジエニル] トリフェニルアミン (例示化合物18, n=1, R¹, R², R³, R⁴=4-Me, R⁵=4-MeO) の合成

【0093】(1) 4, 4'-ジホルミル-4', -メトキシトリフェニルアミン (8 c) の合成

トリフェニルアミン (7 a) の代わりに4-メトキシトリフェニルアミン (7 c) 20.0 g (0.075モル) を使用した以外は、実施例2の(4)と同様にして反応を行い、4, 4'-ジホルミル-4', -メトキシトリフェニルアミン (8 c) 19.0 g 得た。

理論収率 76.5%

m. p. 113-114°C

【0094】このもののスペクトルデータは次の通りで

ある。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, δ-ppm) : 3.85 (3H, s), 6.94 (2H, d, J=9.0Hz), 7.12 (2H, d, J=9.0Hz), 7.17 (4H, d, J=8.7Hz), 7.56 (4H, d, J=8.7Hz), 9.88 (2H, s)
MASS (m/e) : 331 (M⁺), 316, 259, 230

【0095】(2) 4-メトキシ-4', 4''-ビス[4'', 4'''-ジ(p-トリル)-1'', 3'''-ブタジエニル]トリフェニルアミン(例示化合物18)の合成

3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエステル(6a)の代わりに3, 3-ジ(p-トリル)アリル亜磷酸ジエチルエステル(6b)3.58g(10ミリモル)を使用し、4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン(8a)の代わりに4, 4'-ジホルミル-4'-メトキシトリフェニルアミン(8c)1.655g(5.0ミリモル)を使用した以外は、実施例2の(5)と同様にして反応を行い、1.19gの4-メトキシ-4', 4''-ビス[4'', 4'''-ジ(p-トリル)-1'', 3'''-ブタジエニル]トリフェニルアミン(例示化合物18)を得た。

理論収率76.5%、m.p. 127.5-128.5°C

【0096】このもののスペクトルデータは次の通りである。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, δ-ppm) : 2.34 (6H, s), 2.40 (6H, s), 3.79 (3H, s), 6.23 (2H, d, J=14.9Hz), 6.79-6.83 (6H, m), 6.90 (4H, d, J=7.4Hz), 7.03 (2H, d, J=8.6Hz), 7.08-7.21 (20H, m)

MASS (m/e) : 739 (M⁺), 601, 92

【0097】実施例6

例示化合物27(一般式1においてR¹=R²=R³=R⁴=4-Me、R⁵=4-Br、n=1)の合成
(1) 4, 4'-ジホルミル-4'-ブロムトリフェニルアミン(8d、R⁵=4-Br)の合成

トリフェニルアミンジアルデヒド(8a)の合成と同様にして4-ブロムトリフェニルアミン(7d)12.0g(0.037モル)から2.92gの4, 4'-ジホルミル-4'-ブロムトリフェニルアミン(8d)を得た。

m.p. 205~6°C、理論収率20.8%

【0098】このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル; m/e 379 (M⁺), 271

¹H-NMRスペクトル(400MHz, δ-ppm in CDCl₃) : 7.06 (2H, d, J=8.8Hz), 7.19 (4H, d, J=8.8Hz), 7.50 (2H, d, J=8.8Hz), 7.79 (4H, d, J=8.8Hz), 9.91 (2H, s)

【0099】(2) 例示化合物27の合成

3, 3-ジ-p-トリアリル亜磷酸ジエチルエステル(6b)1.79g(5ミリモル)と4, 4'-ジホルミル-4'-ブロムトリフェニルアミン(8d)0.76g(2ミリモル)から例示化合物2と同様にして1.35gの例示化合物27を得た。

理論収率85.6%、m.p. 146~149°C

【0100】例示化合物27のスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル(SIMS); m/e 789 (M⁺+1), 570

¹H-NMRスペクトル(400MHz, δ-ppm in CDCl₃) : 2.34 (6H, s), 2.41 (6H, s), 6.61-6.65 (2H, m), 6.78-6.82 (4H, m), 7.08-7.32 (28H, m)

この他に、マイナーピークとして6.20~6.35(m)が観測された(シス二重結合)。

【0101】実施例7

例示化合物1(一般式1においてR¹=R²=R³=R⁴=R⁵=H、n=0)の合成

【0102】(1) 4'-4-(4, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエニル)-4-ホルミルトリフェニルアミン(13a、R¹=R²=R⁵=H)の合成
1リットル反応フラスコに窒素気流中モレキュラーシーブ乾燥のDMF 300ml中に、3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエステル(6a)54.8g(0.166モル)と4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン(8a)50.0g(0.166モル)とを溶解させ、攪拌しながら5~10°C、10分間でカリウムtert-ブトキシド20g(0.178モル)を少量づつ加え、その後室温で1時間攪拌した。混合物を氷水3リットル中に注加し、トルエンで抽出、分液、水洗、硫酸マグネシウム乾燥、濃縮して粗品76.3gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液; ベンゼン/酢酸エチル=9/1(容積比)で精製し19.8gの表題化合物を得た。

理論収率25.0%

【0103】このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル(m/e); 477 (M⁺), 286,

203, 168, 91

¹H-NMRスペクトル(400MHz, CDCl₃, δ-ppm); 6.70 (d, J=14.0Hz, 1H), 6.82 (d, J=10.8Hz, 1H), 6.

8.5-6.90 (m, 1H), 7.00-7.44 (m, 13H), 7.68 (d, J=8.8 Hz, 2H), 9.85 (s, 1H)

【0104】 (2) 4-(4'', 4''-ジフェニル-1'', 3''-ブタジエニル)-4-(2'', 2'''-ジフェニルビニル)トリフェニルアミン (例示化合物1, R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=H, n=0) の合成

100m1反応フラスコに窒素気流中、4'-[4'', 4''-ジフェニル-1'', 3''-ブタジエニル]-4-ホルミルトリフェニルアミン (13a, R¹=R²=R⁵=H) 3.91g (8.2ミリモル)、ジフェニルメチル亜磷酸ジエチルエステル (10a) 2.95g (9.7ミリモル)、乾燥DMF 37m1を仕込み、室温で攪拌し完溶させた。次いで、カリウムtert-ブトキシド 1.09g (9.7ミリモル)を少量づつ加え (20-33℃に発熱)、室温で16時間反応させ、TLCで原料の消失を確認し反応終了とした。冷却後、メタノール370m1中に注加し、析出した結晶をろ取し 5.67gを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液:ベンゼン/酢酸エチル=9/1 (容積比) で精製し 4.80gを得た。これをアセトニトリルと酢酸エチルの混合溶媒から再結晶し、例示化合物1の黄色結晶 2.73gを得た。

理論収率 52.8%

m. p. 108-109℃

【0105】マススペクトル (m/e) ; 627 (M⁺), 451

¹H-NMRスペクトル (400MHz, CDCl₃, δ ppm) : 6.66 (1H, d, J=15.1Hz), 6.77 (1H, dd, J=10.7Hz, J=15.1Hz), 6.80 (1H, d, J=10.7Hz), 6.87 (2H, d, J=8.7Hz), 6.90 (1H, s), 6.92 (2H, d, J=8.7Hz), 7.00-7.05 (3H, m), 7.15 (2H, d, J=8.7Hz), 7.19-7.42 (22H, m)

【0106】実施例8

4-[4'', 4''-ジ(p-トリル)-1'', 3''-ブタジエニル]-4-[2'', 2'''-ジ(m-トリル)ビニル]・トリフェニルアミン (例示化合物3、一般式1においてR¹=R²=4-Me, R³=R⁴=3-Me, R⁵=H, n=0) の合成

【0107】 (1) 4'-[4'', 4''-ジ(p-トリル)-1'', 3''-ブタジエニル]-4-ホルミル]・トリフェニルアミン (13b, R¹=R²=4-Me, R⁵=H) の合成

3,3-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエ斯特ル (6a) の代わりに、3,3-ジ(p-トリル)アリル亜磷酸ジエチルエ斯特ル (6b) 5.9.50g (0.166

モル) を用い、4,4-ジホルミルトリフェニルアミン (8a) を 50.0g (0.166モル) 使用して、実施例7の(1)と同様の操作を行ない 24.3g の粗生成物を得た。このものをアセトニトリルと酢酸エチルからなる混合溶媒で再結晶を行なうことにより 16.5g の黄色結晶を得た。理論収率 19.7%、m. p. 143~145℃

【0108】このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル (m/e) ; 505 (M⁺), 286, 168

¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃) : 2.35 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 6.67 (d, J=14.4Hz, 1H), 6.79-6.90 (m, 2H), 7.00-7.07 (m, 4H), 7.08-7.37 (m, 15H), 7.67 (d, J=8.9Hz, 2H), 9.80 (s, 1H)

【0109】 (2) 4-[4'', 4''-ジ(p-トリル)-1'', 3''-ブタジエニル]-4-[2'', 2'''-ジ(m-トリル)ビニル]・トリフェニルアミン (例示化合物3) の合成

4'-[4'', 4''-ジ(p-トリル)-1'', 3''-ブタジエニル]-4-ホルミル]・トリフェニルアミン (13b) 3.5g (6.92ミリモル)、ジ(m-トリル)メチル亜磷酸ジエチルエ斯特ル (10b, R³=R⁴=3-Me) 2.53g (7.61ミリモル) を 30m1のDMFに溶かし、0.9g (8.02ミリモル) のカリウム-tert-ブトキシドを塩基として用いて実施例7(6)と同様に反応、後処理を行ない 2.53g の例示化合物3を得た。

理論収率 88.7%

【0110】このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル (m/e) ; 683 (M⁺), 464, 342, 282

¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃) : 2.30 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 6.59-6.67 (m, 1H), 6.77-6.83 (m, 4H), 6.83-6.88 (m, 3H), 6.92 (d, J=8.6Hz, 2H), 6.97-7.13 (m, 10H), 7.13-7.25 (m, 13H)

【0111】実施例9

4-[4'', 4''-ジ(p-トリル)-1'', 3''-ブタジエニル]-4-[2'', 2'''-ジフェニルビニル]・トリフェニルアミン (例示化合物3, R¹=R²=4-Me, R³=R⁴=R⁵=H, n=0) の合成

3. 0 g (6. 53ミリモル) の4-ホルミル-4'-(2'', 2''-ジフェニルビニル)トリフェニルアミン (12a, R³=R⁴=R⁵=H)、3, 3-ジ(p-トリル)アリル亜磷酸ジエチルエステル (6b) 2. 58 g (7. 18ミリモル)、カリウム-tert-ブトキシド0. 97 g (8. 64ミリモル)、DMF 30 m l を実施例7の(6)と同様の操作を行ない3. 91 g の4-[4'', 4''-ジ(p-トリル)-1'', 3''-ブタジエニル]-4'-[2'', 2''-ジフェニルビニル]トリフェニルアミン (例示化合物31)を得た。

理論収率90. 4%

m. p. 124~125°C

【0112】このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル (m/e) ; 655 (M⁺) , 436, 179, 43
¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃) : 2. 34 (s, 3H), 2. 40 (s, 3H), 6. 59~6. 67 (m, 1H), 6. 76~6. 95 (m, 9H), 6. 95~7. 37 (m, 25H)

【0113】実施例10

4-[4'', 4''-ジフェニル-1'', 3''-ブタジエニル]-4'-[4'', 4'''-ジ(p-トリル)-1'', 3'''-ブタジエニル]トリフェニルアミン (例示化合物36、一般式1においてR¹=R²=4-Me、R³=R⁴=R⁵=H、n=1) の合成

a) 3. 5 g (6. 92ミリモル) の4'-[4'', 4''-ジ(p-トリル)-1'', 3''-ブタジエニル]-4-ホルミル]トリフェニルアミン (13)
 b) 2. 52 g (7. 63ミリモル) の3, 3-ジフェニルメチル亜磷酸ジエチルエステル (6a)、カリウム-tert-ブトキシド0. 9 g (8. 02mM)、DMF 30 m l を実施例7の(2)と同様に処理して4. 71 g の4-[4'', 4''-ジフェニル-1'', 3''-ブタジエニル]-4'-[4'', 4'''-ジ(p-トリル)-1'', 3'''-ブタジエニル]トリフェニルアミン (例示化合物36)を得た。

理論収率99. 8%

【0114】このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル (m/e) ; 681 (M⁺)
¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃) : 2. 35 (s, 3H), 2. 40 (s, 3H), 6. 60~6. 69 (m, 2H), 6. 75~6. 88 (m, 4H), 6. 93~7. 12 (m, 6H), 7. 10~7. 32 (m, 19H), 7. 32~7. 43 (m, 3H)

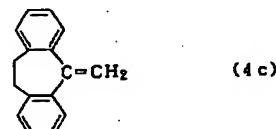
このほかにマイナーピークとして6. 22 (t, J=11. 6Hz), 6. 38 (d, J=11. 6Hz) が観測された (シス二重結合)。

【0115】実施例11

例示化合物41の合成 (R¹, R²=2, 2'-エチレン, R³=R⁴=R⁵=H, n=0)

(1) 10, 11-ジヒドロ-5-メチレン-5H-ジベンゾ [a, d]シクロヘプテン (4c) の合成

【化21】



【0116】4口フラスコにマグネシウム13. 8 g (0. 576モル) と乾燥THF 500m l を仕込み、少量のヨードとヨウ化メチルで反応を開始させ、反応温度を20~30°Cに保つように4時間で塩化メチルを吹き込みグリニヤ試薬を調製した。ジベンゾスペロン100 g (0. 48モル) /乾燥トルエン300m l 溶液を2時間で滴下した。室温で5時間反応させ、ジベンゾスペロンの消失をガスクロマトグラフィーで確認し、氷冷下、希塩酸中に注入した。加水分解した反応液を分液し、水層をトルエンで抽出し、有機層に合し、飽和重曹水で中和、水洗した。濃縮後、トルエン500m l, p-トルエンスルホン酸0. 5g を加え、還流攪拌しながら共沸脱水し、冷却後、飽和重曹水で中和、水洗した。無水硫酸ソーダで乾燥、濃縮後蒸留し、b. p. 137°C/1mmHgで92. 3 gを得た。これをヘキサンから再結晶し、84. 2 gを得た。

理論収率85. 1%

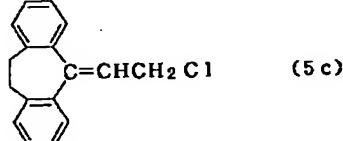
m. p. 68~69°C

このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル (m/e) ; 206 (M⁺) , 219, 203, 178, 141, 115, 91
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, δ ppm) ; 3. 05 (s, 4H), 5. 42 (s, 2H), 7. 09~7. 23 (m, 6H), 7. 35 (m, 2H)

【0117】(2) 5-(2-クロロエチリデン)-10, 11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [a, d]シクロヘプテン (5c) の合成

【化22】



【0118】実施例2と同様にして、10, 11-ジヒドロ-5-メチレン-5H-ジベンゾ [a, d]シクロヘプテン (5c) の合成

ヘプテン(4c) 20.6 g (0.1モル)、酢酸41 g、パラホルムアルデヒド4.5 g (0.15モル)に塩化水素ガスを吹き込み、反応させた後、トルエン抽出、飽和重曹水で中和、水洗した。無水硫酸ソーダで乾燥、濃縮後、ヘキサンから再結晶して23.4 gを得た。

理論収率 92.0%

m.p. 103~104°C

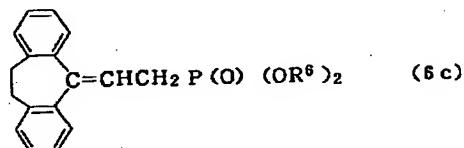
このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル (m/e) ; 254 (M^+)、219, 203, 141, 115, 91, 23

^1H NMRスペクトル (400MHz, CDCl_3 , δ ppm) ; 2.70~3.05 (br s, 2H), 3.20~3.45 (br s, 2H), 4.12 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 2H), 6.07 (t, $J = 8.1\text{ Hz}$, 1H), 7.08 (m, 1H), 7.12~7.30 (m, 6H), 7.34 (m, 1H)

【0119】 (3) β -(10, 11-ジビドロ-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテニリデン-5)-エチル亜磷酸ジエチルエステル (6c) の合成

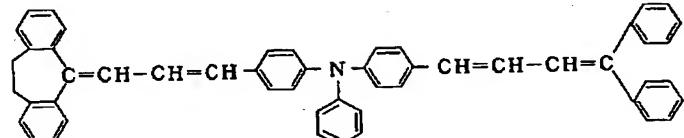
【化23】



【0120】 5-(2-クロロエチリデン)-10, 11-ジビドロ-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテン (5c) 20 g (0.0786モル)、トリエチルホスファイト6.5 g (0.393モル) を10時間攪拌還流を行なった。ガスクロマトグラフィで5cの消失を確認し、減圧下トリエチルホスファイトを溜去した。残渣27.8 gを得た。

理論収率 99.2%

マススペクトル (m/e) ; 356 (M^+)、191, 125

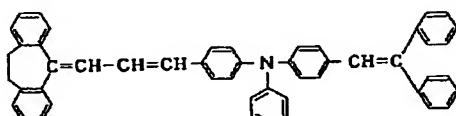


【0124】 1.3 g (2.72ミリモル) の4'-(4'', 4''-ジフェニル-1'', 3''-ブタジエニル)-4-ホルミルトリフェニルアミン (13a)、1.1 g (3.09ミリモル) の β -(10, 11-ジビドロ-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテニリデン-5)-エチル亜磷酸ジエチルエステル (6c)、330 mg (2.94ミリモル) カリウム-tert

^1H NMRスペクトル (400MHz, CDCl_3 , δ ppm) ; 1.28 (m, 6H), 2.67 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 1H), 2.75 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.95 (m, 1H), 3.25~3.48 (m, 2H), 3.93~4.18 (m, 4H), 5.90 (q, $J = 7.9\text{ Hz}$, 1H), 7.05 (m, 1H), 7.10~7.31 (m, 7H)

【0121】 (4) 例示化合物41の合成

【化24】

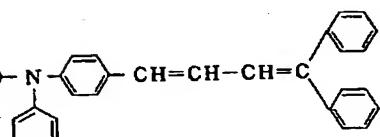


【0122】 4-ホルミル-4'-(2'', 2''-ジフェニルビニル)トリフェニルアミン (12a) 3.0 g (6.53ミリモル)、 β -(10, 11-ジビドロ-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテニリデン-5)-エチル亜磷酸ジエチルエステル (6c) 2.65 g (7.19ミリモル)、乾燥DMF 3.0 ml、及びカリウム-tert-ブトキシド 0.97 g (8.64ミリモル) を実施例7(2)と同様の操作を行い、例示化合物41を4.23 g 得た。理論収率 97.2% マススペクトル (m/e) ; 653 (M^+)、436, 191, 73, 43 ^1H NMRスペクトル (400MHz, CDCl_3 , δ ppm) ; 2.70~3.50 (br s, 4H), 6.60~6.67 (m, 2H), 6.75~6.94 (m, 8H), 6.97~7.09 (m, 4H), 7.13~7.40 (m, 21H) そのほかにマイナーピークとして 6.24 (t, $J = 1.5\text{ Hz}$), 6.33 (d, $J = 11.5\text{ Hz}$) が観測された (シス二重結合)。

【0123】 実施例12

例示化合物42の合成 ($R^1 = R^2 = 2$, 2'-エチレン、 $R^3 = R^4 = R^5 = H$ 、n=1)

【化25】



カリウム-tert-ブトキシド、1.0 ml のDMFを実施例7(2)と同様の操作を行い、例示化合物42を5.70 mg 合成した。

理論収率 29.4%

m.p. 125~130°C

マススペクトル (m/e) ; 679 (M^+)、462 ^1H NMRスペクトル (400MHz, CDCl_3 , δ ppm)

p.p.m.) ; 2. 70-3. 45 (br s, 4H), 6. 60-6. 71 (m, 3H), 6. 74-6. 83 (m, 3H), 6. 83-7. 43 (m, 3H). この他に、マイナーピークとして 6. 20-6. 37 (m) が観測された (シス二重結合)。

【0125】合成例1

4-(4', 4'-ジフェニルブタジエニル)-トリフェニルアミン (比較化合物1) の合成
100ミリリットル反応フラスコにトリフェニルアミンモノアルデヒド (9a) 3. 76 g (13. 7ミリモル)、3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエステル (6a) 5. 44 g (16. 4ミリモル)、乾燥DMF 38ミリリットルを仕込み、搅拌して完全に溶解させた。ここへ、カリウムtert-ブトキシド 1. 84 g (16. 4ミリモル) を少量づつ加え、室温で16時間搅拌し、原料の消失をTLCで確認した後反応終了とした。この反応溶液をベンゼンで抽出し、濃縮して 7. 24 g の濃縮物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ベンゼン) で精製し 6. 09 gを得た。酢酸エチル/ヘキサンの混合溶媒から再結晶して 4. 03 g の 4-(4', 4'-ジフェニルブタジエニル)-トリフェニルアミン (比較化合物1) を得た。理論収率 65. 2%、m. p. 148. 5~149°C

【0126】このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル; m/e 449 (M^+) , 258, 203, 168

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400MHz, δ ; ppm in CDCl_3) : 6. 67 (1H, d, $J=15. 1$ Hz), 6. 78 (1H, dd, $J=10. 7$ Hz, 1. 5. 1 Hz), 6. 89 (1H, d, $J=10. 7$ Hz), 6. 94 (2H, d, $J=8. 7$ Hz), 7. 00 (2H, d, $J=7. 3$ Hz), 7. 06 (4H, d, $J=7. 5$ Hz), 7. 16 (2H, d, $J=8. 7$ Hz), 7. 20-7. 41 (14H, m)

【0127】合成例2

4, 4'-ビス(ジフェニルビニル)-トリフェニルアミン (比較化合物2) の合成
特開昭60-174749号公報にしたがってトリフェニルアミンジアルデヒド (8a) 1. 51 g (5. 02ミリモル) とジフェニルメチル亜磷酸ジエチル 3. 46 g (11. 4ミリモル) から 4, 4'-ビス(ジフェニルビニル)-トリフェニルアミン 2. 53 g を得た。
理論収率 83. 9%、m. p. 156~157°C

【0128】合成例3

1, 1-ジフェニル-4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-ブタジエン (比較化合物3) の合成
3, 3-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエステル (6a) 3. 3 g と p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 1. 49 g を乾燥DMF 50ミリリットルに溶解しカリ

ウム t-ブトキシド 1. 2 g を少量づつ加え、室温下反応させた。冷後、メタノール中に注加し生成した結晶をろ取、酢酸エチルから再結晶をして 2. 35 g の 1, 1-ジフェニル-4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-ブタジエン (比較化合物3) を得た。

理論収率 72. 3%、m. p. 179~180°C

【0129】合成例4

1, 1-ジフェニル-4-(p-ジ-n-プロピルアミノフェニル)-1, 3-ブタジエン (比較化合物4) の合成

合成例3において p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 1. 49 g を p-ジ-n-プロピルアミノベンズアルデヒド 2. 05 g に変えたほかは合成例3と同様にして 2. 35 g の 1, 1-ジフェニル-4-(p-ジ-n-プロピルアミノフェニル)-1, 3-ブタジエン (比較化合物4) を得た。

理論収率 73. 8%、m. p. 94. 5~95. 2°C

【0130】応用例1~4

クロルジアンプル (CDB) 1重量部とポリカーボネート樹脂 (三菱瓦斯化学(株) 製ユーピロンE-2000) 1重量部をジクロロエタン 30重量部を溶剤としてボールミルで5時間混練した。得られた顔料分散液をポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上にワイヤーバーを用いて塗布し、45°Cで3時間乾燥して約1ミクロンの厚さに電荷発生層を作った。さらに実施例2~5において合成した例示化合物2、5、13、18をそれぞれ1重量部、及びポリカーボネート樹脂 (三菱瓦斯化学(株) 製ポリカーボネートZ) 1重量部をジクロロエタン 8重量部中で混合溶解した。この溶液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80°Cで3時間乾燥させ感光体1~4を作製した。

【0131】このようにして得られた電子写真感光体の電子写真特性を静電記録試験装置SP-428型 (川口電機製作所製) を用いてスタティック方式により測定した。すなわち、感光体を-6kVのコロナ放電を5秒間行って帯電せしめ、表面電位 V_0 (単位は-ボルト) を測定し、これを暗所で5秒間保持した後、タンクスランプにより照度5ルックスの光を照射し、表面電位を半分に減衰させるに必要な露光量すなわち半減電光量 $E_{1/2}$ (ルックス・秒) 、および照度5ルックスの光を10秒間照射後の表面残留電位 V_{R10} (-ボルト) を求めた。この結果を表4に示した。

【0132】比較例1~2

例示化合物2、5、13、18の代わりに、合成例1、2において合成した比較化合物1、2を用いた以外は応用例1~4と同様にして感光体5、6を作製し、電子写真特性を測定した。結果を表4に示した。応用例1~4と比較例1~2を比較してみれば、明らかに本発明化合物を使用した感光体1~4は半減露光量 ($E_{1/2}$) が少

なく、高感度であり、従って本発明化合物は電子写真感光体材料として有効であることがわかる。

【0133】応用例5～8

ポリエスチルフィルム上に蒸着したアルミニウム薄膜上に、オキソチタニウムフタロシアニン (TiOPc) を 10^{-6} Torrで約0.8ミクロンの厚さに真空蒸着し、電荷発生層を形成した。さらに実施例1、2、4、5において合成した例示化合物1、2、13、18をそれぞれ1重量部、ポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学（株）製ポリカーボネートZ）1重量部をジクロロエタン8重量部中で混合溶解した。この溶液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で2時間乾燥させ、感光体7～10を作製した。応用例1～4と同様に電子写真特性を測定した。結果を表4に示した。

【0134】比較例3～5

例示化合物1、2、13、18の代わりに、合成例2～4において合成した比較化合物2、3、4を用いた以外は応用例5～8と同様にして感光体11、12、13を作製し、電子写真特性を測定した。結果を表4に示した。感光体7～10は感光体11、12に比較して半減した。感光体7～10は感光体11、12に比較して半減した。感光体7～10は感光体13に比較して高感度であり、残留電位も小さい。すなわち、明らかに本発明化合物が電子写真感光体材料として優れていることがわかる。

【0135】応用例9～13

τ型無金属フタロシアニン ($\tau-H_2Pc$) 1重量部とブチラール樹脂（積水化学工業（株）製ポリビニルブチラールBM-1）1重量部をテトラヒドロフラン30重量部を溶剤としてボールミルで5時間混練した。得られた顔料分散液をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に塗布し、50℃で2時間乾燥させた。さらに実施例2～6において合成した例示化合物2、5、13、18、27をそれぞれ1重量部、ポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学（株）製ポリカーボネートZ）1重量部をジクロロエタン8重量部中で混合溶解した。この溶液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で2時間乾燥させ、感光体20～24を作製した。このようにして得た感光体の電子写真特性を応用例1～4と同様にして測定した。この結果を表5に示した。

(株) ポリカーボネートZ) 1重量部をジクロロエタン8重量部中で混合溶解した。この溶液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で2時間乾燥させ、感光体14～18を作製した。このようにして得た感光体の電子写真特性を応用例1～4と同様にして測定した。この結果を表5に示した。

【0136】比較例6

例示化合物2、5、13、18、27の代わりに、合成例4において合成した比較化合物4を用いた以外は応用例9～13と同様にして感光体19を作製した。応用例1～4と同様に電子写真特性を測定した。この結果を表5に示した。感光体14～18は感光体19に比較して明らかに帶電電位が高く、高感度にして、残留電位が低いなど優れた電子写真特性を示している。すなわち、本発明化合物が電子写真感光体材料として極めて有効であることがわかる。

【0137】応用例14～18

χ型無金属フタロシアニン ($\chi-H_2Pc$) 1重量部とブチラール樹脂（積水化学工業（株）製ポリビニルブチラールBM-1）1重量部をテトラヒドロフラン30重量部を溶剤としてボールミルで5時間混練した。得られた顔料分散液をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に塗布し、50℃で2時間乾燥させた。さらに実施例1～6で合成した例示化合物1、2、13、18、27をそれぞれ1重量部、ポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学（株）製ポリカーボネートZ）1重量部をジクロロエタン8重量部中で混合溶解した。この溶液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で2時間乾燥させ、感光体20～24を作製した。このようにして得た感光体の電子写真特性を応用例1～4と同様にして測定した。この結果を表5に示した。

【0138】

【表4】

表 4

	感光体番号	電荷発生材	電荷輸送材	V_0 (-V)	$V_{R\ 10}$ (-V)	$E_{1/2}$ (lux · sec)
応用例1	1	CDB	例示化合物2	900	0	3.1
応用例2	2	CDB	例示化合物5	500	0	3.0
応用例3	3	CDB	例示化合物13	670	0	2.7
応用例4	4	CDB	例示化合物18	620	0	2.3
比較例1	5	CDB	比較化合物1	820	2	6.8
比較例2	6	CDB	比較化合物2	380	0	5.9
応用例5	7	TiOPc蒸着	例示化合物1	660	20	0.8
応用例6	8	TiOPc蒸着	例示化合物2	700	0	0.5
応用例7	9	TiOPc蒸着	例示化合物13	540	0	0.8
応用例8	10	TiOPc蒸着	例示化合物18	470	0	0.5
比較例3	11	TiOPc蒸着	比較化合物2	380	20	0.9
比較例4	12	TiOPc蒸着	比較化合物3	24	2	0.8
比較例5	13	TiOPc蒸着	比較化合物4	946	58	2.2

【表5】

【0139】

表 5

	感光体番号	電荷発生材	電荷輸送材	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (lux · sec)
応用例9	14	$\tau - H_2Pc$	例示化合物2	770	0	1.0
応用例10	15	$\tau - H_2Pc$	例示化合物5	782	2	1.1
応用例11	16	$\tau - H_2Pc$	例示化合物13	784	4	1.0
応用例12	17	$\tau - H_2Pc$	例示化合物17	632	2	0.9
応用例13	18	$\tau - H_2Pc$	例示化合物27	766	2	1.0
比較例6	19	$\tau - H_2Pc$	比較化合物4	66.5	5.1	1.8
応用例14	20	$x - H_2Pc$	例示化合物1	820	2	1.4
応用例15	21	$x - H_2Pc$	例示化合物2	748	2	1.3
応用例16	22	$x - H_2Pc$	例示化合物13	770	4	1.1
応用例17	23	$x - H_2Pc$	例示化合物18	518	4	1.2
応用例18	24	$x - H_2Pc$	例示化合物27	736	0	1.0
比較例7	25	$x - H_2Pc$	比較化合物4	924	2	1.5
応用例19	26	TiOPc 結晶性分散	例示化合物1	666	6	0.8
応用例20	27	TiOPc 結晶性分散	例示化合物2	520	0	0.7
応用例21	28	TiOPc 結晶性分散	例示化合物5	880	2	0.9
比較例8	29	TiOPc 結晶性分散	比較化合物4	70	4	12.0

【0140】比較例7
例示化合物1、2、13、18、27の代わりに、合成例4において合成した

比較化合物4を用いた以外は応用例14～18と同様にして感光体25を作製した。応用例1～4と同様に電子写真特性を測定した。この結果を表5に示した。

【0141】応用例19～21

特開平1-291256号公報に記載された方法に従つて、ブチラール樹脂（積水化学工業（株）製ポリビニルブチラールBM-1）35重量部をテトラヒドロフラン1425重量部に溶解させて得た接着剤樹脂溶液に、結晶性オキシチタニウムフタロシアニン4.0重量部を加え、ガラスピーブと共に2時間振動ミルを用いて分散させた。この分散液をポリエチレンテレフタート（PET）フィルムにアルミニウムを蒸着したシート上にワイヤーバーを用いて塗布、乾燥し、約0.5ミクロンの電荷発生層を作製した。さらに実施例1～3で合成した例示化合物1、2、5をそれぞれ1重量部、ポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学（株）ポリカーボネートZ）1重量部をジクロロエタン8重量部中で混合溶解した。この溶液をドクターブレードで上記電荷発生層上に塗布し、80℃で2時間乾燥させ、感光体26～28を作製

した。このようにして得た感光体の電子写真特性を応用例1～4と同様にして測定した。この結果を表5に示した。

【0142】比較例8

例示化合物1、2、5の代わりに、合成例4において合成した比較化合物4を用いた以外は応用例19～21と同様にして感光体29を作製した。応用例1～4と同様にして電子写真特性を測定し、この結果を表5に示した。比較例8の感光体29に比較して、本発明化合物を用いた感光体26～28は帶電電位が高く、高感度であることがわかる。

【0143】応用例22～27

実施例1～6で合成した例示化合物1、2、5、13、18、27をそれぞれ1重量部、ポリカーボネート樹脂1重量部をジクロロエタン8重量部中で混合溶解した。この溶液をドクターブレードでポリエチレンテレフタート（PET）フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に塗布し、80℃で2時間乾燥させた。さらに電荷輸送層上に半透明金電極を蒸着して電荷キャリア移動度を測定した。キャリア移動度の測定は、光源としてパルス半値幅0.9 nsec、波長337 nmの窒素ガスレーザーを用い、Time-of-flight法（田中聰明、山口康浩、横

山正明：電子写真，29，366（1990）にて行った。25°C、25V/ μ mでの測定結果を表6に示した。

【0144】比較例9

例示化合物1、2、5、13、18、27の代わりに、合成例4において合成した比較化合物4を用いた以外は応用例22～27と同様にしてフィルムを作製し、キャ

リア移動度を測定した。この結果を表6に示した。表4から明らかなように本発明化合物1、2、5、13、18、27は比較化合物4と比べ、高いキャリア移動度を示している。

【0145】

【表6】

表 6

	電荷輸送材	キャリア移動度 μ ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
応用例22	例示化合物1	20.6×10^{-6}
応用例23	例示化合物2	16.4×10^{-6}
応用例24	例示化合物5	14.2×10^{-6}
応用例25	例示化合物13	35.4×10^{-6}
応用例26	例示化合物18	22.6×10^{-6}
応用例27	例示化合物27	10.3×10^{-6}
比較例9	比較化合物4	1.32×10^{-6}

【0146】応用例28

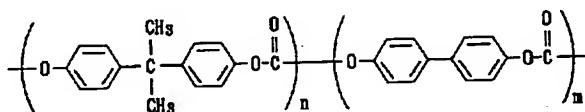
例示化合物5を4倍量（重量）のジクロロエタンで混合溶解した。すべて均一に溶解し、電荷輸送材料の溶解性は高かった。この溶液を応用例22～27と同様にしてポリエチレンテレフタート（PET）フィルム上にアルミを蒸着したシート上に塗布し、80°Cで2時間乾燥させた。このように電荷輸送物質を高濃度に含有する電荷輸送層を形成しても、結晶の析出やピンホールの生成のない均質な層を形成することができた。次いで電荷輸送層上に半透明金電極を蒸着してキャリア移動度を測定した。100%本発明化合物を使用した場合でも、均質で安定な薄膜が作製され、 56.7×10^{-6} ($\text{cm}^2 / \text{V s}$) もの高いキャリア移動度を発現することができ、本発明化合物が極めて有用であることがわかる。

【0147】応用例29～31

応用例1～4と同様にしてクロルジアンプルーを使用して電荷発生層を作製した。電荷輸送材料として実施例1、2、3において合成した例示化合物1、2、5をそれぞれ1部、応用例1～4で用いたポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学（株）ポリカーボネートZ）の代わりに下記構造式で示されるビスフェノールA／ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂（出光興産（株））1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードでクロルジアンプルーの電荷担体発生層上に塗布し、80°Cで3時間乾燥させ感光体30～32を作製した。感光体30～32について応用例1～4と同様にして、電子写真特性を測定した。結果を表7に示した。

【0148】

【化26】



ビスフェノールA／ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂

$$(n/n+m=0.85)$$

(m、nは上記化合物の繰り返し単位のモル数を示す)

【0149】比較例10

例示化合物1、2、5の代わりに合成例1において合成

した比較化合物1を用いた以外は応用例29～31と同様にして感光体33を作製し、電子写真特性を測定した。結果を表7に示した。本発明化合物を使用した感光

体30～32と比較化合物1を使用した感光体33とを比較してみれば、明らかに本発明の感光体30～32は半減露光量($E_{1/2}$)が小さく、高感度であり、残留電位(V_{R10})がないなど電子写真感光体として優れた特性を有していることがわかる。

【0150】応用例32～34

応用例5～8と同様にオキソチタニウムフタロシアニン(TiOPc)を真空蒸着し、電荷発生層を形成した。さらに実施例1、2、3において合成した例示化合物1、2、5をそれぞれ1部、応用例5～8で用いたポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)ポリカーボネートZ)の代わりに前記構造式で示されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株))1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体34～36を作製した。応用例1～4と同様に電子写真特性を測定した。結果を表7に示した。

【0151】比較例11

応用例5～8と同様にオキソチタニウムフタロシアニン(TiOPc)を真空蒸着し、電荷発生層を形成した。さらに合成例4において合成した比較化合物4を1部、応用例5～8で用いたポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)ポリカーボネートZ)の代わりに前記構造式で示されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株))1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させて感光体37を作製した。応用例1～4と同様に電子写真特性を測定した。結果を表7に示した。感光体37に比較して、本発明化合物を使用した電子写真感光体34～36は半減露光量($E_{1/2}$)が小さく、高感度であり、残留電位(V_{R10})がないなど電子写真感光体として優れた特性を有していることがわかる。

【0152】

【表7】

表 7

	感光体番号	電荷発生材	電荷輸送材	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (lux·sec)
応用例29	30	CDB	例示化合物1	1100	4	4.1
応用例30	31	CDB	例示化合物2	964	0	3.1
応用例31	32	CDB	例示化合物5	1000	0	2.7
比較例10	33	CDB	比較化合物1	1228	18	5.3
応用例32	34	TiOPc蒸着	例示化合物1	942	0	0.7
応用例33	35	TiOPc蒸着	例示化合物2	966	0	0.8
応用例34	36	TiOPc蒸着	例示化合物5	856	0	0.6
比較例11	37	TiOPc蒸着	比較化合物4	1160	20	1.1

【0153】応用例35～37

応用例9～13と同様にτ型金属フタロシアニン(τ-H₂Pc)電荷発生層を形成した。さらに実施例1、2、3において合成した例示化合物1、2、5をそれぞれ1部、応用例9～13で用いたポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)ポリカーボネートZ)の代わりに前記構造式で示されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株))1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で2時間乾燥させ、感光体38～40を作製した。電子写真特性を応用例1～4と同様にして測定した。結果を表8に示した。

【0154】応用例38

応用例14～18と同様にx-型金属フタロシアニン(x-H₂Pc)電荷発生層を形成した。さらに例示化

合物2を1部、応用例14～18で用いたポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)ポリカーボネートZ)の代わりに前記構造式で示されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株))1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で2時間乾燥させ、感光体41を作製した。ついで感光体41の電子写真特性を応用例1～4と同様にして測定した。結果を表8に示した。

【0155】比較例12

応用例14～18と同様にx-型金属フタロシアニン(x-H₂Pc)電荷発生層を形成した。さらに比較化合物4を1部、応用例14～18で用いたポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)ポリカーボネートZ)の代わりに前記構造式で示されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産

(株)) 1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80°Cで2時間乾燥させ、感光体42を作製した。ついで感光体42の電子写真特性を応用例1~4と同様にして測定した。結果を表8に示した。本発明化合物を使用した感光体41は感光体42に比較して、明らかに、半減露光量($E_{1/2}$)が小さく、高感度であり、残留電位(V_{R10})がないなど電子写真感光体として優れた特性を有していることがわかる。

【0156】応用例39~40

応用例19~21と同様に結晶性オキシチタニルフタロシアニンを使用した電荷発生層を形成した。さらに例示化合物1、2をそれぞれ1部、応用例19~21で用いたポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)ポリカーボネートZ)の代わりに前記構造式で示されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株))1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで上記電荷発生層上に塗布し、80°Cで2時間乾燥させ、感光体45を作製した。

上に塗布し、80°Cで2時間乾燥させ、感光体43~44を作製した。このようにして得た感光体の電子写真特性を応用例1~4と同様にして測定した。結果を表8に示した。

【0157】比較例13

応用例19~21と同様に結晶性オキシチタニルフタロシアニンを使用した電荷発生層を形成した。さらに比較化合物4を1部、応用例19~21で用いたポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)ポリカーボネートZ)の代わりに前記構造式で示されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株))1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで上記電荷発生層上に塗布し、80°Cで2時間乾燥させ、感光体45を作製した。このようにして得た感光体の電子写真特性を応用例1~4と同様にして測定した。結果を表8に示した。

【0158】

【表8】

表 8

	感光体番号	電荷発生材	電荷輸送材	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (lux·sec)
応用例35	38	$\tau-H_2Pc$	例示化合物2	960	0	1.0
応用例36	39	$\tau-H_2Pc$	例示化合物1	880	8	1.0
応用例37	40	$\tau-H_2Pc$	例示化合物5	964	0	1.2
応用例38	41	$x-H_2Pc$	例示化合物2	678	0	1.3
比較例12	42	$x-H_2Pc$	比較化合物4	1074	16	1.6
応用例39	43	TiOPc蒸着	例示化合物1	860	4	0.5
応用例40	44	TiOPc蒸着	例示化合物2	790	6	0.7
比較例13	45	TiOPc蒸着	比較化合物4	670	16	1.0

【0159】応用例41~46

応用例22~27において、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)ポリカーボネートZ)の代わりに前記構造式で示されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株))1部を使用した以外は応用例22~27と同様に電荷輸送層を形成し、80°Cで2時間乾燥させた。応用例22~27と同様に電荷キャリア移動度をTime-of-flight法にて測定した電荷キャリア移動度の値は25°C、25V/mmでの測定結果を表9に示した。

【0160】比較例14

例示化合物1、2、5、13、18、27の代わりに比

較化合物4を用い、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)ポリカーボネートZ)の代わりに前記構造式で示されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株))1部を使用した以外は応用例22~27と同様に電荷輸送層を形成し、80°Cで2時間乾燥させた。応用例22~27と同様に電荷キャリア移動度をTime-of-flight法にて測定した電荷キャリア移動度の値は25°C、25V/mmでの測定結果を表9に示した。

【0161】

【表9】

表 9

	使用化合物	キャリア移動度 μ ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
応用例41	例示化合物1	37.5×10^{-6}
応用例42	例示化合物2	37.1×10^{-6}
応用例43	例示化合物5	119×10^{-6}
応用例44	例示化合物13	58.8×10^{-6}
応用例45	例示化合物18	37.5×10^{-6}
応用例46	例示化合物27	50.8×10^{-6}
比較例14	比較化合物4	2.43×10^{-6}

【0162】応用例47～48

例示化合物2、5、13、18の代わりに例示化合物3、42を用い、CDBの代わりにビスアゾ化合物(BISAZO)(20)を用いた以外は、応用例1～4と同様にして感光体46、47を作製した。このようにして得た電子写真感光体の電子写真特性も同様にして測定した。この結果を表10に示した。

【0163】応用例49

例示化合物2、5、13、18の代わりに例示化合物42を用いた以外は、応用例9～13と同様にして感光体48を作製した。このようにして得た電子写真感光体の電子写真特性を応用例1～4と同様にして測定した。この結果を表10に示した。

【0164】応用例50

例示化合物1、2、13、18、27の代わりに例示化合物36を用いた以外は、応用例14～18と同様にして感光体49を作製した。このようにして得た電子写真感光体の電子写真特性を応用例1～4と同様にして測定した。

した。この結果を表10に示した。

【0165】応用例51～52

例示化合物1、2、5の代わりに例示化合物31～36を用い、特開平1-291256号公報の方法で得られた結晶性オキソチタニルフタロシアニンの代わりに、特開昭63-20365号公報の方法で得られた結晶性オキソチタニルフタロシアニンを用いた以外は、応用例19～21と同様にして感光体50、51を作製した。このようにして得た電子写真感光体の電子写真特性を応用例1～4と同様にして測定した。この結果を表10に示した。

【0166】応用例53、54

例示化合物1、2、5、13、18、27の代わりに例示化合物36、42を用いた以外は、応用例22～27と同様にして電荷キャリア移動度を測定した。測定結果を表11に示した。

【0167】

【表10】

表 10

	感光体番号	電荷発生材	電荷輸送材	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (lux·sec)
応用例47	46	BISAZO(20)	例示化合物31	1320	0	1.2
応用例48	47	BISAZO(20)	例示化合物42	1360	0	2.3
応用例49	48	$\tau-\text{B}_2\text{Pc}$	例示化合物42	1086	0	1.1
応用例50	49	$x-\text{B}_2\text{Pc}$	例示化合物36	1096	0	0.9
応用例51	50	TiOPc 結晶性分散	例示化合物31	1132	2	0.8
応用例52	51	TiOPc 結晶性分散	例示化合物36	740	0	1.1

【表11】

【0168】

表 11

	電荷輸送材	キャリア移動度 μ ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$)
応用例 53	例示化合物 36	33.6×10^{-6}
応用例 54	例示化合物 42	18.4×10^{-6}

【0169】

【発明の効果】 上述のように、本発明のトリフェニルアミン誘導体(1)は、溶解性が良く、製膜化したときに均質および安定で、電荷輸送材料としての性能に優

れ、そのため電子写真感光体としたときに高いキャリア移動度を発現することができ、しかも高感度で残留電位の無いといった諸特性も良好な、工業的に優れた化合物である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
// C07C 223/06

識別記号 庁内整理番号
7457-4H

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 松嶋 義正
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高砂香料工業株式会社ファインケミカル研究所内

(72) 発明者 小林 透
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高砂香料工業株式会社ファインケミカル研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.